



# Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub>: élaboration, caractérisation, propriétés

Loïc Exbrayat

## ► To cite this version:

Loïc Exbrayat. Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub>: élaboration, caractérisation, propriétés. Matériaux. Université de La Rochelle, 2014. Français. NNT : 2014LAROS001 . tel-01174982

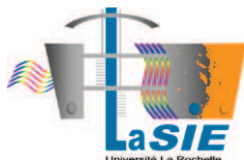
**HAL Id: tel-01174982**

**<https://theses.hal.science/tel-01174982>**

Submitted on 10 Jul 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DOCTORALE  
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

présentée par :

**Loïc EXBRAYAT**

soutenue le 10 Janvier 2014

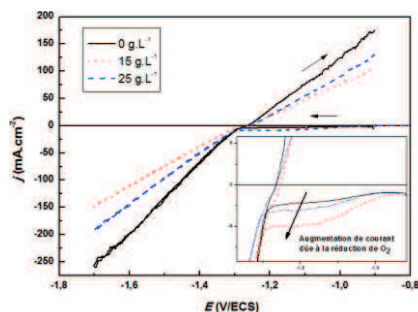
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : *Génie des matériaux*

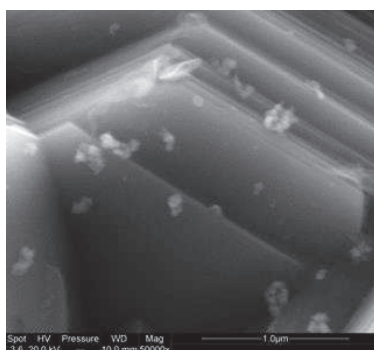
---

**Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub> :**  
**Élaboration / Caractérisation / Propriétés**

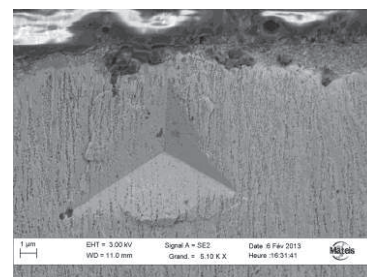
---



*Élaboration*



*Caractérisation*



*Propriétés*

---

JURY :

Carlos MÜLLER  
Florence ANSART  
Jean-Yves HIHN  
Anne-Lise DALTIN  
Stéphane MATHIEU  
Catherine SAVALL  
Juan CREUS  
Philippe STEYER

Professeur, ELECTRODEP, Université de Barcelone  
Professeur, CIRIMAT-LCMI, Université de Toulouse  
Professeur, UTINAM, Université de Franche-Comté  
MCF, LISM, Université de Reims  
MCF, IJL, Université de Lorraine  
MCF, LaSIE, Université de La Rochelle  
Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle  
MCF, MATEIS, INSA de Lyon

Rapporteur  
Rapporteuse  
Examinateur  
Examinatrice  
Examinateur  
Examinatrice  
Directeur de thèse  
Co-Dir. de thèse



## *Remerciements*

En premiers lieux, je tiens à remercier très sincèrement les professeurs Florence Ansart et Carlos Müller d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. Je remercie également chaleureusement les membres du jury Anne-Lise Daltin, Catherine Savall, Jean-Yves Hihn et Stéphane Mathieu d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet ANR blanc Chameleon. Je tiens donc à remercier l'Agence Nationale pour la Recherche d'avoir financé ce travail.

Ce travail a été réalisé en grande partie au sein du laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (Lasie UMR 7356) à l'université de La Rochelle. Ce laboratoire a connu beaucoup de transformations durant les années que j'y ai passées puisqu'il résulte de la fusion du Laboratoire d'Etude des Matériaux en Milieux Agressifs (le LEMMA dans lequel je suis arrivé en Novembre 2010) et le Laboratoire d'Etude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-ressources et Bâtiment (LEPTIAB). Je tiens à remercier les Professeurs Karim Aït-Mokhtar et Xavier Feaugas (ancien directeur du LEMMA) respectivement Directeur et Directeur adjoint du Lasie de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je remercie également le laboratoire Mateis (MATériaux : Ingénierie et Sciences) de l'INSA de Lyon et tout particulièrement l'équipe CorrIS (Corrosion et Ingénierie de Surface) dirigée par le Professeur Bernard Normand de m'avoir accueilli durant mes séjours lyonnais. Je remercie tous les membres de ces laboratoires que j'ai côtoyés durant ces années.

Je tiens bien évidemment à exprimer mes remerciements les plus sincères à mes encadrants le Professeur Juan Creus au sein du laboratoire Lasie à La Rochelle et Mr Philippe Steyer au sein du laboratoire Mateis. Juan pour son soutien sans faille, ses conseils et le temps qu'il m'a accordé malgré ses responsabilités, Philippe pour son œil avisé, sa perspicacité et son aide précieuse tout au long de ces années.

Un immense merci également à Emilie Calvié, post-doc sur le projet Chameleon avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler et dont l'aide m'a été tellement importante lors de cette dernière année. Je n'oublie pas non plus Grégory Marcos de l'Institut Jean Lamour de Nancy pour la collaboration et la contribution importante qu'il a apportée à ces travaux notamment sur la caractérisation des revêtements. Je remercie également Thierry Douillard du laboratoire Mateis pour son aide et son expertise concernant les expériences au FIB sur Lyon. Enfin, un grand merci à Philippe Ayrault et Emmanuel Tertre de l'IC2MP de Poitiers qui ont répondu favorablement à nos sollicitations de collaboration sur la partie stabilité des suspensions.

J'ai conscience de la chance que j'ai eue de travailler durant ces trois années dans un environnement convivial avec des personnes disponibles et impliquées, je présente donc mes remerciements à Christelle Rébéré et Cyril Berziou qui ont tous les deux pris part à « l'aventure Chaméléon » mais également Bruno Peraudeau et Stéphane Cohendoz. Je tiens également à remercier Egle Conforto pour m'avoir formé sur l'utilisation du microscope électronique à balayage et pour ses nombreux conseils et explications prodigués concernant cette technique.

Je pense également à tous les thésards, ex-thésards, ingénieurs que j'ai cotoyés pendant ces trois années et un petit peu plus (parce que quand on aime on ne compte pas...) à savoir Maël, Benoit, Abdelali, Max, Alex, Ilanith, Mathieu, Alarive, Esaie, Dang Dan, Simon, Andréa, Aurélie, Choukri, Jacques-André, Daniella, Bachir, Yves Le Guevel ainsi que Geof' Courlit, Manu et tous ceux que j'ai oubliés. Je n'oublie pas les stagiaires que j'ai encadrés et avec qui j'ai pris un très grand plaisir à travailler : Alain, Julien et Rémy.

Je remercie Bérengère pour son soutien et sa patience et tous ces week-end qui m'ont fait penser à autre chose qu'à mon travail, tous mes amis pour les nombreuses fêtes qui m'ont permis de décompresser et surtout pour la très grosse qui a suivi ma soutenance et dont je me souviendrai très longtemps...

Pour terminer je tiens à remercier vivement ma famille : mes parents qui m'ont toujours soutenu durant ces longues et exigeantes années d'étude. Sans leur soutien sans faille, je n'en serais certainement pas là aujourd'hui. Je n'oublie pas non plus mon frère Thomas, ma sœur Coralie et ma grand-mère Marie. Les retrouver m'a fait beaucoup de bien lorsque je venais me ressourcer dans « mon pays ».

Une petite pensée à Gomette et Loulou aussi.

Merci à tou lou mounde

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	5
---------------------------	---

## **CHAPITRE I : Etat de l'art sur les revêtements anticorrosion actuels et à venir**

Introduction .....	13
I. Généralités sur les revêtements sacrificiels .....	15
1. Les revêtements de cadmium et l'évolution des législations .....	15
2. L'alternative des revêtements électrodéposés de zinc et ses alliages .....	17
3. Pourquoi améliorer la durabilité des revêtements sacrificiels : cas particulier du zinc .....	20
II. Revêtements composites à matrice métallique.....	23
1. Généralités sur les revêtements électrodéposés de composites à matrice métallique .....	23
2. Les revêtements composites à matrice base nickel et cobalt .....	31
3. Etude des propriétés des revêtements composites à matrice nickel, cobalt et cuivre .....	36
III. Revêtements composites à matrice zinc.....	39
1. Généralités.....	39
2. Influence des paramètres d'élaboration .....	39
3. Etude des propriétés fonctionnelles.....	44
Conclusion .....	49
Références .....	50

## **CHAPITRE II : Méthodologie et caractérisation**

I. Le procédé d'électrodéposition .....	61
1. Le dispositif expérimental.....	61

2. Procédés d'élaboration.....	65
II. Mesure de taille et charge des particules .....	69
1. L'appareil et son fonctionnement.....	69
2. Protocole.....	71
III. Techniques de caractérisation des revêtements .....	72
1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique par spectroscopie de dispersion en énergie des photons X (EDS).....	72
2. La diffraction des rayons X (DRX).....	72
3. Spectrométrie de décharge lumineuse radiofréquence (SDL ou RF GD-OES Glow Discharge Optical Emission Spectrometry).....	73
4. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry) .....	73
5. Microscopie Electronique à Transmission .....	74
IV. Techniques de caractérisation des propriétés des revêtements .....	76
1. Propriétés mécaniques .....	76
2. Comportement électrochimique et corrosion .....	76
Références .....	79

## CHAPITRE III : Optimisation du bain d'électrodéposition

Introduction : Choix des sels ioniques du bain d'électrodéposition .....	83
I. Caractérisation morphologique et microstructurale des nanoparticules de cérine .....	85
1. Approche morphologique à l'échelle du MET .....	85
2. Diffraction des rayons X.....	86
3. Spectroscopie Raman .....	87
II. Etude par zétamétrie de la stabilité des particules dans le bain électrolytique et influence de différents paramètres.....	88
1. Introduction de la notion de potentiel zêta.....	88
2. Influence des différents paramètres du bain sur la stabilité des nanoparticules.....	91
Bilan, bain expérimental retenu.....	101

Références .....	102
------------------	-----

## **CHAPITRE IV : Revêtements nanocomposites élaborés sous courant continu – synthèse et caractérisation**

I. Approche cinétique de la phase de dépôt .....	108
1. Analyse des courbes de voltammétrie cyclique .....	108
2. Influence des particules sur le rendement de dépôt.....	113
II. Caractérisation métallurgique et analyse microstructurale (MEB-EDS et DRX).....	114
1. Détermination du taux de cérine : analyse EDS .....	114
2. Morphologie des revêtements composites à matrice métallique.....	115
3. Caractérisation de la microstructure par diffraction des rayons X.....	118
III. Distribution des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche .....	120
1. Analyse chimique des revêtements par SDL et SIMS .....	121
2. Vers une observation directe des particules .....	125
Conclusion .....	132
Références .....	133

## **CHAPITRE V : Propriétés des revêtements nanocomposites élaborés sous courant continu**

I. Influence des particules sur les propriétés mécaniques des revêtements .....	137
1. Evolution de la dureté .....	137
2. Conclusion et perspectives .....	139
II. Comportement électrochimique des revêtements.....	140
1. Etude du vieillissement accéléré des revêtements en brouillard salin .....	140
2. Essais potentiodynamiques .....	144



3. Etude de l'évolution temporelle du potentiel d'abandon .....	147
4. Evolution temporelle de la résistance de polarisation .....	149
Conclusion .....	152
Références .....	153

## **CHAPITRE VI : Vers de nouvelles morphologies de revêtements nanocomposites – Elaboration sous courant pulsé**

Introduction .....	159
I. Vers une modification de la microstructure .....	159
II. Influence de l'électrodéposition en régime pulsé sur la morphologie des revêtements composites à matrice métallique .....	161
1. Approche phénoménologique décrite dans la littérature .....	161
2. Application des courants pulsés aux revêtements de zinc .....	162
III. Stratégie de choix des paramètres d'électrodéposition et synthèse des revêtements .....	163
1. Approche empirique, définition d'un plan d'expérience .....	163
2. Influence des ultrasons et du surfactant SDS sur la morphologie des dépôts élaborés en régime pulsé .....	164
3. Influence de l'ajout des nanoparticules .....	169
IV. Propriétés fonctionnelles .....	173
1. Dureté .....	173
2. Comportement à la corrosion des revêtements nanocomposites à matrice métallique .....	173
Conclusion et perspectives : courants pulsés inversés .....	177
Références .....	178

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....181**

# Introduction

Les procédés de traitement de surface par voie humide sont sources de quantités importantes de déchets, lors de leur mise en œuvre et lors de la dégradation des revêtements. Des sels métalliques, dont certains cancérigènes, sont utilisés lors de leur élaboration, et le traitement des déchets associés contenant des métaux lourds est complexe. La législation REACH (Registration, Evaluation, Authorization, Chemicals), mise en place au sein de L'Union Européenne, a pour objectif de limiter l'utilisation de substances néfastes pour l'environnement, dans la continuité de la réglementation RoHS (Restriction of the use Of Hazardous Substances). Les revêtements électrolytiques, de par la production de déchets et l'utilisation de sels métalliques cancérigènes, sont fortement concernés par cette réglementation.

La production de revêtements zingués et leur dégradation entraîne une augmentation de la concentration de zinc dissous dans l'environnement. Même si le zinc ne fait pas partie des substances prioritaires ciblées dans le cadre actuel de la réglementation REACH, il est important, afin d'anticiper les législations futures, de réduire les rejets lors de la phase d'élaboration et lors de l'utilisation des revêtements de zinc en tant que revêtements sacrificiels.

Le projet ANR *Chameleon* (projet ANR-10-BLAN-939) dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse a pour objectif d'améliorer les performances des revêtements à base de zinc. Des directives environnementales de plus en plus exigeantes sont appliquées et contraignent les formulateurs à développer des nouveaux systèmes anti-corrosion performants et plus respectueux de l'environnement. Ainsi, des solutions alternatives aux processus classiques sont recherchées. Le projet *Chameleon* s'attache aussi bien à élaborer par électrodéposition qu'à caractériser de nouveaux revêtements fonctionnels associant de bonnes propriétés physiques à une forte résistance vis-à-vis de la corrosion humide. L'objectif est de synthétiser des revêtements biphasés à matrice zinc et zinc allié associée à des nanoparticules de cérium ( $\text{CeO}_2$ ). L'idée innovante du projet *Chameleon* est de développer un procédé original d'électrodéposition de revêtements composites métal/oxyde anticipant de futures normes environnementales, en partant d'un bain aqueux monophasé. En effet, à partir d'un bain monophasique dans lequel sont dissous chlorure de zinc et chlorure de cérium, le concept est d'utiliser la réduction de l'oxygène dissous à la cathode pour faire précipiter l'hydroxyde de cérium pendant l'électrocristallisation du zinc. L'oxyde de cérium serait ensuite obtenu par déshydratation des hydroxydes de cérium suite à un traitement thermique à température contrôlée. La plupart des procédés d'électrodéposition de composite à matrice métallique sont basés sur des bains bi-phasiques et ce procédé sert de référence dans le cadre du projet *Chameleon* et constitue la technique principale d'élaboration des revêtements nanocomposites dans ces travaux de thèse.

Concernant la caractérisation des revêtements, une démarche multi-échelle a été abordée afin d'étudier les propriétés physiques et physico-chimiques des revêtements, depuis une approche macroscopique des propriétés (anti-corrosion, électrochimie, caractéristiques mécaniques, DRX) jusqu'à une approche microscopique des mécanismes (MEB en mode environnemental, nano-indentation, suivi in situ des endommagements).

L'objectif final du projet est de former des couches nanostructurées modulables en concentrations de renforts et d'éléments d'alliage dans la matrice zinc (en l'occurrence le nickel), en accord avec l'utilisation future du revêtement, d'où l'intitulé du projet : *Chameleon*.

À partir d'une démarche empirique, de nombreux essais ont été réalisés dans le but de développer un procédé *in situ* à partir d'un bain monophasique. Malheureusement, en raison des nombreux verrous rencontrés, nous avons choisi de nous recentrer pour ce travail sur l'élaboration de revêtements composites à partir d'un bain bi-phasique, c'est-à-dire contenant des nanoparticules commerciales. Ce choix a été effectué dans le but de se donner des références pour mettre en place les techniques de caractérisation microstructurale et de propriétés.

Dans cette partie du projet, la matrice zinc a été choisie dans le but de simplifier au maximum le système composite, et de rendre plus facile la compréhension des mécanismes et des interactions. L'introduction d'un élément d'alliage, en l'occurrence le nickel qui a été choisi dans l'optique d'une éventuelle transposition à l'échelle industrielle, se fera dans la suite du projet. Des premiers résultats, menés en parallèle de l'étude retranscrite dans ces travaux, ont déjà été obtenus. Par ailleurs, le choix d'une matrice zinc est assez novateur étant donné que cet élément a été relativement peu étudié en tant que matrice de revêtements composites, comparé à d'autres éléments comme le nickel, le cobalt ou bien encore le cuivre.

Le cérium a été choisi pour l'effet bénéfique qu'il procure en protection contre la corrosion. Des travaux antérieurs ont été menés sur des films protecteurs d'hydroxydes de cérium dans cette optique. Dans le cadre du bain bi-phasique, il a donc été tout naturel de se porter sur des particules d'oxydes de cérium, par ailleurs reconnus pour leur comportement mécanique.

La démarche que nous avons suivie de sélectionner des conditions de bain électrolytique les plus favorables à une répartition homogène des renforts est relativement originale dans le domaine très empirique de l'élaboration de revêtements composites. Elle se base sur l'étude du comportement des particules dans le bain d'électrodéposition, avec entre autres la variation des charges des particules en fonction de différents paramètres associés au bain (pH, surfactants). Nous avons par ailleurs mis en place une méthodologie s'appuyant sur différentes techniques complémentaires pour la caractérisation des revêtements nanocomposites obtenus. La recherche de la localisation des nanoparticules de cérium dans la matrice zinc, question qui n'avait jamais été abordée auparavant dans la littérature et qui constitue une autre originalité de notre approche, nous a permis de mieux interpréter les propriétés des revêtements.

Les travaux de thèse seront exposés dans ce manuscrit en six chapitres, l'étude abordant l'optimisation du bain d'électrodéposition jusqu'à la caractérisation des propriétés des revêtements composites obtenus.

Le **chapitre I** (*Etat de l'art sur les revêtements anticorrosion actuels et à venir*) résume les connaissances actuelles relatives aux revêtements anticorrosion et à leur évolution. Un intérêt particulier est porté sur les revêtements électrolytiques composites et sur les différents modèles d'incorporation des particules dans la matrice métallique. Il est important de souligner l'absence de consensus sur un modèle unique.

Dans le **chapitre 2** (*Méthodologie et caractérisation*) sont présentés le protocole suivi pour l'élaboration des revêtements et les techniques expérimentales que nous avons utilisées ou développées afin de caractériser les revêtements synthétisés et leurs propriétés. Une attention particulière a été portée dans ce travail à la phase de renfort afin d'évaluer la distribution et la répartition des particules au sein de la matrice métallique. Ainsi, différentes techniques d'analyse et de préparation d'échantillons ont été utilisées dans ce sens.

La démarche suivie pour l'optimisation du bain d'électrodéposition est décrite dans le **chapitre 3** (*Optimisation du bain d'électrodéposition*). À l'issue de cette phase, des conditions particulières de bains ont été retenues. Les nanoparticules commerciales de cérine utilisées sont caractérisées ainsi que leur comportement au sein du bain d'électrodéposition.

Le **chapitre 4** (*Revêtements nanocomposites élaborés sous courant continu – synthèse et caractérisation*) se focalise sur l'électrodéposition des revêtements composites et leur caractérisation par les techniques classiques d'analyses microstructurales (MEB/EDS, DRX) et chimique (SIMS, SDL). Un intérêt particulier a été apporté à l'obtention de lames minces pour l'observation par microscope électronique à transmission ; la localisation des particules dans l'épaisseur du revêtement de zinc étant extrêmement délicate et peu abordée dans la littérature.

L'étude des propriétés des revêtements obtenus est développée dans le **chapitre 5** (*Propriétés des revêtements nanocomposites élaborés sous courant continu*). Elles sont présentées en deux parties : dans une première partie sont développées les propriétés mécaniques, le comportement à la corrosion et les propriétés électrochimiques étant abordées dans une seconde partie.

Dans le but de développer de nouvelles architectures de revêtements composites à matrice zinc, une étude sur l'électrodéposition des revêtements par courants pulsés a été menée, avec une démarche empirique. Les résultats sont présentés dans le **chapitre 6** (*Vers de nouvelles morphologies des revêtements nanocomposites : élaboration sous courant pulsé*). Certaines propriétés des revêtements ainsi synthétisés sont par ailleurs étudiées et comparées à leurs homologues élaborés sous courant continu.

Enfin, en conclusion, après une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de nos travaux, des perspectives relatives au projet Chameleon seront exposées.



# **Chapitre I**

## **Etat de l'art sur les revêtements anticorrosion actuels et à venir**

## SOMMAIRE CHAPITRE I

Introduction.....	- 13 -
I. Généralités sur les revêtements sacrificiels .....	- 15 -
1. Les revêtements de cadmium et l'évolution des législations .....	- 15 -
2. L'alternative des revêtements électrodéposés de zinc et ses alliages.....	- 17 -
a. Les revêtements de zinc .....	- 17 -
b. Revêtements d'alliages zinc-nickel.....	- 18 -
c. Revêtements d'alliage zinc-cobalt .....	- 18 -
d. Revêtements d'alliage zinc-manganèse .....	- 19 -
3. Pourquoi améliorer la durabilité des revêtements sacrificiels : cas particulier du zinc.....	- 20 -
a. L'élément zinc.....	- 20 -
b. Une consommation élevée.....	- 20 -
c. Contexte général de la raréfaction des matières premières .....	- 21 -
d. Législation concernant le zinc .....	- 21 -
II. Revêtements composites à matrice métallique.....	- 23 -
1. Généralités sur les revêtements électrodéposés de composites à matrice métallique .....	- 23 -
a. Introduction.....	- 23 -
b. Les différents modèles d'incorporation des particules.....	- 24 -
c. Vers une étude fine de l'influence de la charge des particules.....	- 30 -
2. Les revêtements composites à matrice base nickel et cobalt.....	- 31 -
a. Influence de la concentration en particules dans le bain.....	- 32 -
b. Influence des particules sur la morphologie des dépôts et sur la taille des grains.....	- 33 -
c. Influence des additifs et surfactants sur les caractéristiques des revêtements composites .....	- 33 -
d. influence des courants pulsés et des ultrasons.....	- 34 -

e. Comportement des particules dans le bain et rendements d'électrodéposition .....	- 35 -
f. Autres paramètres étudiés.....	- 36 -
3. Etude des propriétés des revêtements composites à matrice nickel, cobalt et cuivre .....	- 36 -
a. Dureté.....	- 36 -
b. Comportement à la corrosion .....	- 37 -
III. Revêtements composites à matrice zinc.....	- 39 -
1. Généralités .....	- 39 -
2. Influence des paramètres d'élaboration .....	- 39 -
a. Influence de la concentration en particules dans le bain.....	- 39 -
b. Morphologie et influence des additifs et surfactants .....	- 40 -
c. Influence des courants pulsés.....	- 43 -
d. Influence des particules dans le bain sur l'activité cathodique .....	- 44 -
3. Etude des propriétés fonctionnelles .....	- 44 -
a. aspect mécanique.....	- 44 -
b. Comportement à la corrosion .....	- 45 -
Conclusion .....	- 49 -
Références.....	- 50 -



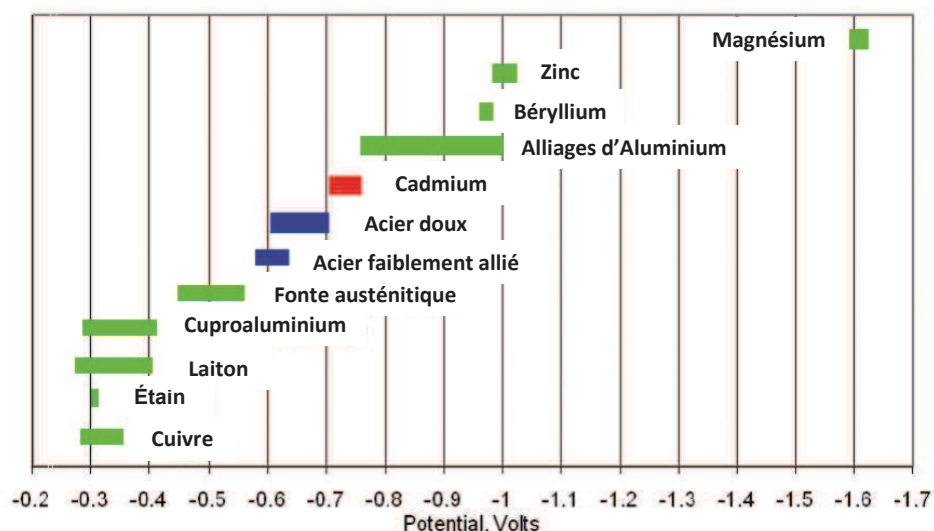


## Introduction

Pour faire face à la corrosion des structures en acier, responsable de surcoûts importants, il a été depuis longtemps développé des moyens de protection afin d'assurer une meilleure durabilité [Sørensen2009]. Le mode de protection le plus évident consiste à modifier la surface exposée par une surface d'une autre nature par l'application d'un revêtement.

On compte généralement trois grandes familles de revêtements protecteurs pour les aciers [Gabe1994] :

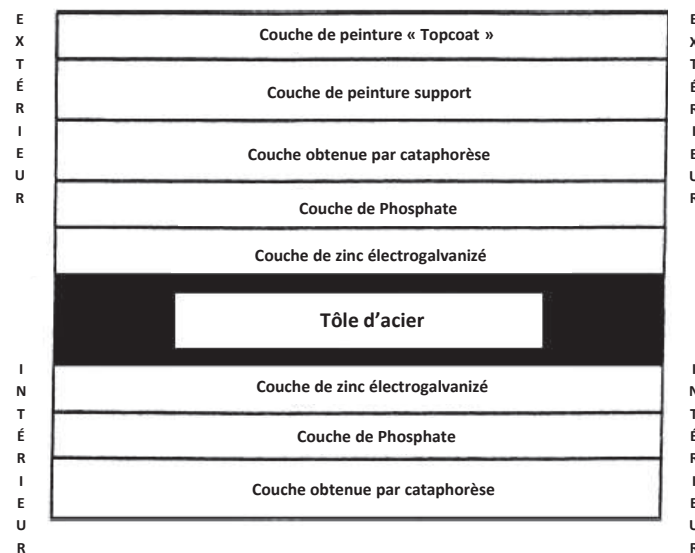
- Les revêtements dits « **barrières** » qui séparent le substrat métallique de son environnement. Ces revêtements sont généralement non-métalliques et non conducteurs (ex. : revêtements PVC, peintures, etc.).
- Les revêtements « **nobles** » constitués majoritairement d'un élément plus noble que le substrat. Le revêtement doit être exempt de porosité ouverte ou de défauts pour assurer une bonne protection. Ces défauts constituent des chemins privilégiés d'infiltration de l'électrolyte vers le substrat (ex : revêtements de chrome ou de nickel sur acier). Ce dernier se trouve en position d'anode avec un rapport de surface très défavorable induisant une dégradation rapide du substrat à travers les imperfections du revêtement.
- Enfin les revêtements **sacrificiels** que nous décrirons de manière plus détaillée dans ce chapitre, sont constitués majoritairement d'un matériau moins noble que le substrat (figure 1.1). Ces derniers se dégradent en protégeant le substrat contre la corrosion, comme par exemple les revêtements d'aluminium et/ou de zinc sur substrats aciers. L'état métallurgique (morphologie, microstructure, texture, etc...) conditionne la réactivité du revêtement et par conséquent la durée de protection.



**Figure 1.1.** Gamme de potentiel de corrosion de différents métaux et alliages en milieu salin par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (d'après [Bielawski2010]).

Dans de nombreuses applications, des configurations combinant différentes natures de revêtement, constituant des revêtements multicouches sont développées. Ces systèmes, comme par exemple des revêtements électrozingués, recouverts d'une couche de chromatisation ou de phosphatation et d'une ou plusieurs couches de peinture, permettent de combiner les mécanismes de protection de chaque couche constituant le système de protection. Un exemple très répandu est donné par les tôles automobiles, qui sont traitées par une succession de couches, comme le montre la figure 1.2. Cette figure distingue en outre l'alternance des couches, variable selon l'exposition de la pièce : extérieur ou intérieur.

Le dépôt d'électrozingage confère une protection de type sacrificiel par rapport à l'acier, et de nombreuses études ont été menées ces dernières années pour améliorer la résistance à la corrosion de ces dépôts électrolytiques. Nous allons décrire de manière plus détaillée les différentes alternatives qui ont été développées pour améliorer les propriétés de ces revêtements.



**Figure 1.2.** Configurations des différents couches appliquées sur des tôles en acier pour l'automobile pour des applications internes et externes [Winand2010].

## I. Généralités sur les revêtements sacrificiels

Les revêtements sacrificiels sont utilisés depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle afin de ralentir la cinétique de corrosion des structures en acier.

L'élaboration de ces revêtements fait appel à des techniques nombreuses et variées qui permettent d'obtenir un large panel de revêtements, ayant chacun des qualités et des caractéristiques bien spécifiques. L'électrodéposition est l'une des techniques les plus répandues dans l'industrie en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre, et de la capacité de traiter des pièces de grande dimension avec des géométries complexes. Les secteurs d'activité tels que l'automobile, l'aéronautique, la construction, sont les principaux domaines d'activité ayant fait appel et/ou développé les différents procédés industriels économiquement viables permettant d'obtenir ce type de couches. On peut classer de façon très schématique les revêtements sacrificiels en trois grandes catégories : le cadmiage, le zingage et les autres.

### 1. Les revêtements de cadmium et l'évolution des législations

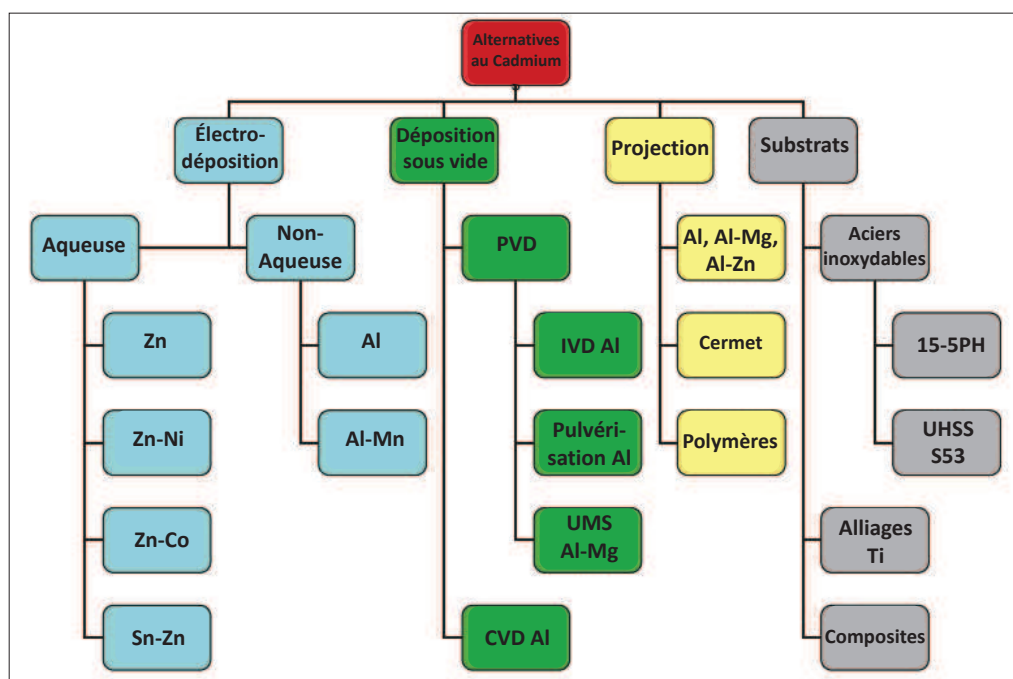
Parmi les revêtements sacrificiels, les revêtements électrolytiques de cadmium ont longtemps été utilisés pour la protection des structures en acier et en alliages légers. Les revêtements de cadmium ont été la solution la plus rencontrée dans de nombreux domaines industriels comme l'automobile, l'aéronautique dès les années 1920 et jusqu'au milieu des années 1990 en raison de propriétés exceptionnelles de ce type de revêtement, notamment en ce qui concerne leur tenue à la corrosion et leurs propriétés mécaniques et tribologiques.

Cependant, depuis quelques décennies, compte tenu de sa toxicité sur l'environnement et sur la santé humaine, l'utilisation du cadmium a été très fortement réglementée. Une directive du Conseil des Communautés Européennes (n°91/33/CEE) a été instaurée dès 1991 afin de restreindre de manière drastique son emploi, introduisant même parfois une interdiction totale. En décembre 1992, une douzaine de secteurs d'activités étaient concernés par cette réglementation, puis au fur et à mesure des années, la liste des secteurs d'activités impactés par cette réglementation s'est élargie (une vingtaine en juin 1995...). Depuis, plusieurs textes se sont succédés, faisant évoluer les restrictions et dérogations en prenant en compte les avancées en termes de substitution et de toxicologie relative à l'élément cadmium. En Juillet 2006, la directive *RoHS (Restriction of Hazardous Substances)* a été mise en place dans tous les états membres de l'Union Européenne. Elle concerne 6 substances principales : le plomb, le mercure, le chrome hexavalent, le cadmium, les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE). Les concentrations maximales de ces substances ont été fixées à 0,1% par unité de poids de matériau homogène, sauf pour le cadmium avec une teneur fixée à 0,01%.

Le 1<sup>er</sup> Juin 2007 est entrée en vigueur la réglementation européenne REACH (Registration Evaluation and Authorization of Chemicals). Elle remplace la réglementation européenne existante (93/793/EC). Cette réglementation est toujours en cours d'évolution et de nombreux composés ou espèces chimiques sont progressivement ajoutés à la liste de l'annexe XIV relative aux substances toxiques pour l'environnement.

Dès les années 90, des dérogations concernant l'utilisation du cadmium ont été délivrées pour des applications particulières ou dans des secteurs où un haut degré de sécurité est exigé comme

l'aéronautique, l'armement, le nucléaire ou encore l'industrie spatiale, domaines pour lesquelles les solutions de substitution des revêtements de cadmium ne répondent pas à toutes les exigences. Cependant les réglementations deviennent plus strictes, et la réglementation REACH prévoit des réévaluations fréquentes des dispositions en vigueur afin, à terme, de supprimer toute utilisation du cadmium. La recherche de solutions de remplacement est encore de nos jours une nécessité. La figure 1.3. résume les différentes alternatives qui ont été étudiées ces dernières années et qui sont toujours en cours de développement et d'optimisation [Bielawski2010].



**Figure 1.3.** Revêtements et matériaux constitutifs des alternatives aux revêtements de cadmium d'après [Bielawski2010].

L'une des solutions envisagées depuis deux décennies pour substituer les revêtements à base de cadmium est tournée vers les revêtements de zinc ou alliages à base de zinc. De nombreuses recherches ont été menées sur ces revêtements depuis les années 90 afin d'améliorer les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion dans l'objectif de se rapprocher de celles des revêtements de cadmium haut rendement. En effet, les procédés de zingage électrolytiques classiques ne se sont pas révélés complètement satisfaisants, que ce soit au niveau des propriétés mécaniques ou bien du comportement vis-à-vis de la corrosion avec, entre autre, des cinétiques de dissolution trop élevées notamment en milieu salin. Concernant les alliages base zinc couramment employés, on distingue le zinc-nickel, le zinc-cobalt et le zinc-fer [Barceló1994, Gómez2001, Yang2002]. Des travaux récents mettent en avant les propriétés remarquables des revêtements Zn-Ni qui pourraient constituer une alternative prometteuse aux revêtements électrolytiques de cadmium [Kankoduthavanitham Rajagopalan2013].

D'autres travaux ont été réalisés sur des revêtements base zinc-manganèse. La particularité de ces nuances est d'associer un élément dont le potentiel standard est plus négatif encore que celui du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Les alliages Zn-Mn permettent ainsi d'améliorer le comportement à la corrosion des

revêtements de zinc en réduisant significativement leur vitesse de dissolution tout en conservant un caractère sacrificiel [Sylla2003, Sylla2005, Sylla2005].

## 2. L'alternative des revêtements électrodéposés de zinc et ses alliages

Certains alliages à base de zinc présentent un meilleur comportement à la corrosion qu'un dépôt de zinc pur d'épaisseur similaire. Cette meilleure résistance à la corrosion a été reportée dans les travaux de Gabe et Wilcox [Gabe1994].

Concernant les alliages de zinc associés aux éléments Fe, Ni et Co, la cinétique de corrosion du revêtement est diminuée par la présence d'un métal plus « noble ». Le potentiel d'abandon de ces alliages est alors décalé vers des valeurs moins négatives. L'anoblissement du potentiel d'abandon dépend de la teneur en élément d'alliage. Ceci permet de réduire l'augmentation de la dissolution du revêtement lors de couplage galvanique avec le substrat contrairement au cas des revêtements de zinc purs [Gabe1994]. De plus, l'incorporation d'éléments d'alliage comme le nickel, le fer ou le cobalt tend à améliorer la dureté du revêtement en comparaison du zinc pur. Par exemple Felloni [Felloni1987] indique des valeurs de dureté pour des alliages Zn-Ni (20% pds) de 430 HV alors qu'un revêtement de zinc pur d'épaisseur comparable (12  $\mu\text{m}$ ) présente une dureté bien plus faible (environ 50 HV). Panagopoulos évoque des valeurs de microdureté variant de 56 à 197 HV respectivement pour des alliages Zn-Fe (1,8% pds) et Zn-Fe (14% pds) [Panagopoulos2000] ou 72 à 85 HV respectivement pour des alliages Zn-Co (0,6% pds) et Zn-Co (4%pds) [Panagopoulos2005]. Ce durcissement est associé à la présence de phases Zn-X (X : Ni, Co, Fe).

Si ces alliages présentent indéniablement une avancée par rapport au zinc pur, ils présentent également certains inconvénients limitant leur utilisation et liés soit aux conditions d'élaboration (rendements faibles, difficulté de retraitement des bains d'électrodéposition, composition restreinte de l'alliage) soit aux caractéristiques propres de l'alliage (sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène, anoblissement lors du vieillissement en raison de phénomènes de corrosion sélective).

### a. Les revêtements de zinc

Le zinc a depuis très longtemps été utilisé comme revêtement anticorrosion pour des produits de différentes formes : tôles, feuillards, tubes, visserie, câbles... [Gabe1994]. La qualité d'un revêtement protecteur réside dans sa faculté à protéger et donc à allonger la durée de vie du métal qu'il recouvre. L'uniformité, l'épaisseur du revêtement ainsi que sa vitesse de dissolution conditionnent son efficacité à protéger le substrat.

On distingue deux grandes familles de procédés pour déposer du zinc sur un substrat ferreux :

- Les procédés à température ambiante, avec absence d'interdiffusion, comme par exemple la galvanoplastie (également appelée zingage électrolytique), la projection par « spray », les peintures...
- Les procédés à température élevée, au cours desquels interviennent des processus d'interdiffusion. La galvanisation à chaud et la shérardisation en sont des exemples répandus.

Chaque méthode confère aux revêtements des caractéristiques spécifiques qui se traduisent par des propriétés particulières. Par exemple l'électrodéposition permet un contrôle de l'épaisseur de dépôts

relativement minutieux (de 4 à 14 microns en général) [Amirudin1996] ainsi qu'une régularité de l'épaisseur. Cette uniformité de l'épaisseur peut s'expliquer en particulier par l'ajout éventuel d'additifs.

De plus, l'état de surface de la couche de zinc est de bien meilleure qualité que celui obtenu par galvanisation à chaud, avec entre autre des tailles de « grains » beaucoup plus fines (2 à 10  $\mu\text{m}$  en électrodéposition contre une centaine de microns en galvanisation à chaud).

Son caractère sacrificiel, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre ont fait du zinc le matériau le plus utilisé pour la protection de l'acier contre la corrosion. Cependant, il présente quelques inconvénients (épaisseur requise relativement importante, faible soudabilité...). Il convient donc de développer d'autres systèmes aux propriétés améliorées.

#### **b. Revêtements d'alliages zinc-nickel**

Les alliages de zinc-nickel constituent une des voies de substitution des revêtements de cadmium. En effet, les revêtements de zinc-nickel présentent une dureté élevée, une bonne aptitude au soudage, à la mise en forme, et à l'application superficielle de couches de peinture. Les propriétés des alliages Zn-Ni sont fortement liées, d'une part à la teneur en nickel dans le dépôt, et d'autre part, à sa structure cristallographique. Une teneur en nickel de 12 à 14% permettrait, d'après certains travaux [Alfantazi1996, Baldwin1993], d'obtenir des tenues à la corrosion cinq à six fois supérieures à celle d'un revêtement de zinc pur d'épaisseur comparable.

La courbe de polarisation en milieu salin d'un revêtement de zinc nickel à 13 % en poids de nickel est comparée en figure 1.4 avec celles d'autres revêtements. Cet alliage Zn-Ni à 13% en poids de nickel est constitué uniquement de la phase  $\gamma$  [Giridhar1992]. On remarque que le potentiel de corrosion du dépôt Zn-Ni est plus proche de celui de l'acier que ne l'est celui du dépôt de zinc, et que le courant de corrosion est quant à lui plus faible.

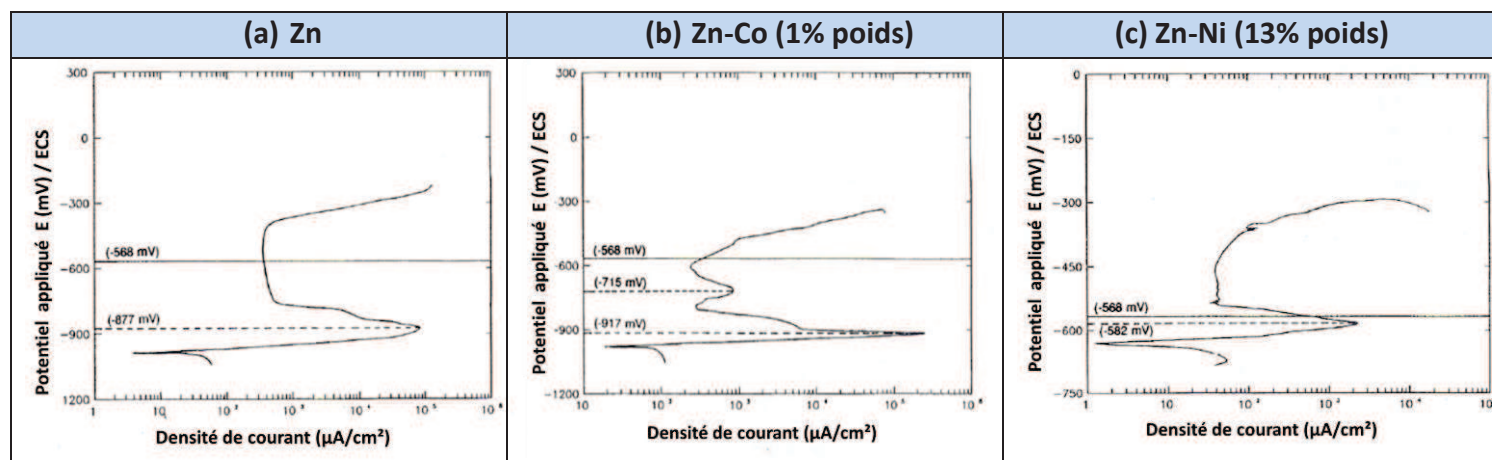
Depuis quelques années, des recherches sont en cours afin d'améliorer les procédés d'élaboration de ces revêtements. En particulier, des études sont conduites pour améliorer les propriétés des alliages Zn-Ni avec des procédés en bain basique [Rodriguez-Torres1999] dans le but de limiter les risques de fragilisation par l'hydrogène [Conde2011]. Ce type de revêtements, désormais classiques dans le domaine de l'automobile, tend à se développer également dans l'industrie aéronautique où la substitution du cadmium constitue le même défi [Sizelove1991].

#### **c. Revêtements d'alliage zinc-cobalt**

Les revêtements de zinc-cobalt affichent des teneurs en cobalt comprises le plus souvent entre 0,4 et 1% en poids. Ce faible enrichissement induit un comportement similaire à celui du zinc pur [Giridhar1992].

La courbe de polarisation d'un alliage Zn-Co à 1% en poids de Co est également présentée figure 1.4. La principale différence de comportement de ces alliages est observable sur les courbes de polarisation en milieu NaCl 3% avec un léger pic d'oxydation à environ -715 mV/ECS qui est attribué à la dissolution d'une faible quantité de la phase  $\gamma$  riche en cobalt se trouvant à l'interface substrat acier/revêtement. A noter que si la teneur en cobalt est plus importante (3% par exemple), un

deuxième pic apparaît à -546 mV/ECS, légèrement au dessus du potentiel d'abandon de l'acier et serait attribué à l'oxydation d'une partie des produits de corrosion.



**Figure 1.4.** Courbes de polarisation de différents revêtements en milieu NaCl 3% poids : (a) revêtement de zinc pur; (b) revêtement de Zn-1% pds de cobalt; (c) revêtement de Zn-13% pds de nickel, d'après [Giridhar1992].

#### d. Revêtements d'alliage zinc-manganèse

Un intérêt croissant a été suscité ces dernières années vis-à-vis de l'alliage zinc-manganèse. La particularité de ce type d'alliage réside dans le fait que le manganèse présente un potentiel standard beaucoup plus négatif ( $E^\circ = -1,18\text{V/ESH}$ ) que celui du couple associé au zinc ( $E^\circ = -0,76\text{V/ESH}$ ), rendant ainsi la codéposition des deux éléments plus délicate. Afin de favoriser l'élaboration des alliages, différentes pistes ont été explorées, reposant principalement sur des modifications des rapports de concentration zinc/manganèse ainsi que sur l'utilisation d'agents complexants. Les travaux de Diouldé Sylla [Sylla2003, Sylla2005, Sylla2005] ont permis d'étudier deux conditions d'électrodéposition : un bain acide avec un faible rapport de concentration Zn/Mn et un bain alcalin à base de pyrophosphate jouant le rôle de complexant. La stabilité du bain alcalin qui dépend de l'utilisation d'agent anti-oxydant ainsi que la réaction de réduction de l'hydrogène (REH), quant à elle fortement liée aux paramètres d'électrodéposition, jouent un rôle déterminant dans l'obtention de dépôt de bonne qualité.

D'après la littérature, on remarque que la gamme de composition en manganèse permettant d'obtenir de bonnes propriétés « anticorrosion » est assez large : de 20 à 75% en poids. En ce qui concerne les relations entre résistance à la corrosion et composition de l'alliage, les conclusions des différents auteurs sont parfois différentes, mais tous affirment que le comportement à la corrosion des alliages zinc-manganèse est supérieur à celui du zinc pur, et ce, en raison notamment de l'incorporation de composés du manganèse dans les produits de corrosion du revêtement, favorisant notamment la formation d'hydroxychlorure de zinc (la simonkolleite de formule  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).



### 3. Pourquoi améliorer la durabilité des revêtements sacrificiels : cas particulier du zinc

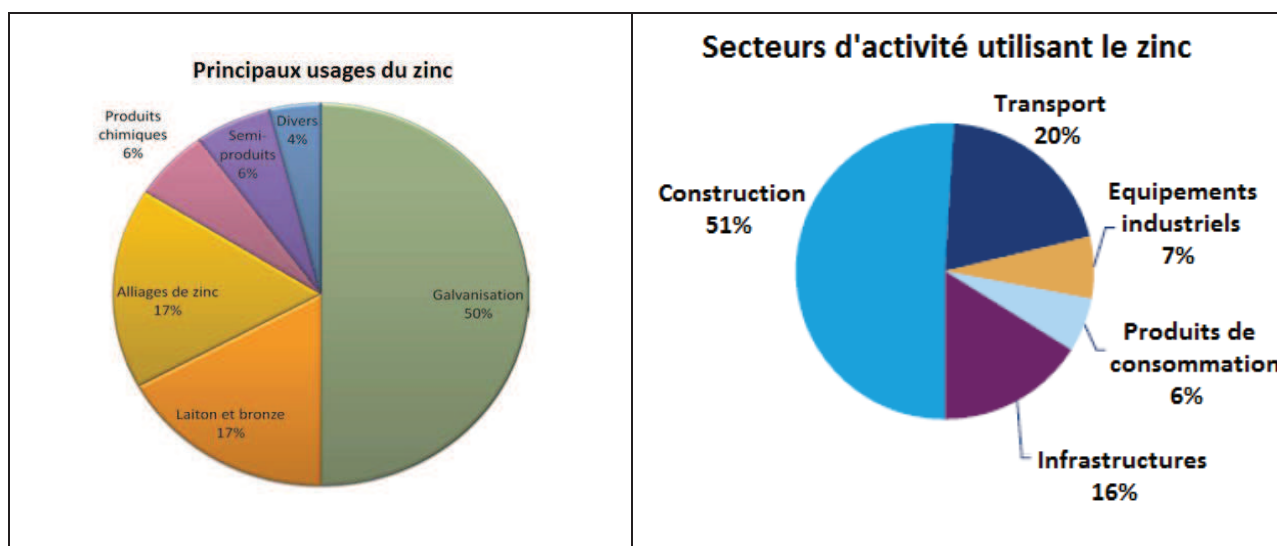
#### a. L'élément zinc

Le zinc est considéré comme faisant partie des éléments de transition avec une masse atomique de  $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$  et une densité de  $7,13 \text{ g.cm}^{-3}$ . On trouve abondamment cet élément dans la croûte terrestre (24<sup>ème</sup> élément en termes d'abondance avec 75 ppm). C'est aussi un élément très présent dans les organismes vivants (deuxième après le fer), l'organisme humain par exemple en contient de 2 à 3 g. C'est un oligoélément qui intervient dans plus de 200 enzymes où il joue un rôle structural, régulateur ou catalytique. La concentration maximale pour la qualité de l'eau potable est de 5 mg/L selon les normes (**décret n° 89-3 du 3 janvier 1989**). Concernant les rejets industriels, ils doivent être inférieurs à 2 mg/L si le rejet est supérieur à 20 g/jour (d'après **décret n° 89-3 du 3 janvier 1989**).

#### b. Une consommation élevée

Le zinc est aujourd'hui le 4<sup>ème</sup> métal le plus produit au monde, après le fer, l'aluminium et le cuivre. La production de zinc se fait à partir de minerais (le plus utilisé la spharélite-ZnS, ou blende) mais la filière recyclage, de par ses améliorations, prend une part de plus en plus importante. On estime aujourd'hui le taux mondial de recyclage à 26%.

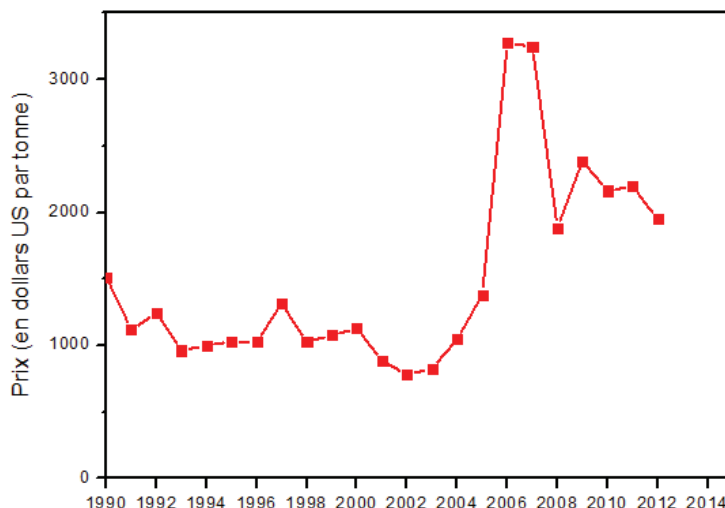
Comme le montrent les graphiques de la figure 1.5, le zinc, de par son caractère sacrificiel, est largement utilisé dans les domaines de la construction et des transports.



**Figure 1.5.** Principaux usages du zinc (source *International Zinc Association* et entreprise *Selwyn*).

### c. Contexte général de la raréfaction des matières premières

La demande en matières premières de zinc augmente de manière continue depuis plusieurs décennies, en raison notamment du développement économique de différentes régions du monde. Cela se traduit par une augmentation des cours du zinc, comme présentée sur la figure 1.6.



**Figure 1.6.** Evolution du cours du zinc depuis 1990 (d'après données Insee2013).

Les ressources de minerais de zinc actuellement exploitables, sont estimées aujourd'hui à environ 220 millions de *tonnes* (US Geological Survey, Mineral Commodity summaries 2013). La consommation annuelle mondiale de zinc est évaluée actuellement à environ 13 millions de tonnes. Comme le volume de recyclage atteint 26 % de la consommation de *zinc* (*source : données Umicore*), les réserves mondiales de zinc diminuent chaque année de 5,9 millions de tonnes. Le recyclage étant de plus en plus efficace, la croissance future de la consommation s'en trouve en partie compensée (d'après vmzinc.ch). Le cours du zinc devenant de plus en plus important, les investissements consacrés à la recherche de nouveaux gisements augmentent et de nouvelles ressources sont découvertes. Cependant, dans ce contexte d'épuisement des matières premières et d'augmentation des prix, il devient nécessaire de chercher à améliorer les caractéristiques et propriétés des revêtements protecteurs à base de zinc afin d'accroître leur durée de vie en conservant une efficacité optimale. Les alliages ainsi que les composites à matrice zinc, que nous décrirons plus loin, sont des solutions envisagées.

### d. Législation concernant le zinc

Une autre raison d'envergure incitant à augmenter aujourd'hui la durée de vie des revêtements à base de zinc est liée au fait que d'importants rejets de zinc dans l'environnement ont eu lieu ces dernières décennies, phénomène inhérent à une utilisation massive des revêtements sacrificiels. Or le zinc est un élément considéré comme polluant au-delà d'une certaine dose (5 mg/L), le rendant écotoxique (**décret n° 89-3 du 3 janvier 1989**). Certains cours d'eau et zones littorales présentent des

teneurs très élevées de zinc, ce qui impacte leurs écosystèmes. Par ailleurs, La valeur limite de tolérance pour le zinc dans l'atmosphère de travail est de 5 mg/mL pour les fumées, et 10 mg/m<sup>3</sup> pour les poussières [Schneider2008].

L'Europe fait office de précurseur concernant l'étude de l'impact sur l'écosystème, l'environnement et la mise en place d'un cadre législatif. Dans le cadre du conseil de la régulation européenne 793/93/EEC sur les substances chimiques, une campagne d'évaluation des risques liés au zinc a été conduite par les Pays-Bas [Bodar2005]. Cette évaluation a duré 8 ans, basée sur des réunions techniques avec des experts. Au cours de cette évaluation, les rapporteurs font état de la difficulté d'évaluer l'impact du zinc sur la santé humaine et son empreinte environnementale car le zinc est un élément présent naturellement dans l'environnement et utilisé dans le métabolisme des êtres vivants. Parmi les différentes formes du zinc prises en compte au cours de l'étude, on trouve le zinc métallique, l'oxyde de zinc, le chlorure de zinc, le stéarate de zinc, le sulfate et le phosphate de zinc qui font partie de la seconde liste prioritaire des substances chimiques établie par l'Union Européenne en 1995. Les rapporteurs de l'étude concèdent eux-mêmes que l'évaluation des risques liés au zinc ne constitue qu'un premier pas et que de nombreuses données sont manquantes pour une évaluation fiable. Les législations seront donc sans doute encore amenées à évoluer en fonction des progrès faits en termes de toxicologie au cours des prochaines années.

## II. Revêtements composites à matrice métallique

### 1. Généralités sur les revêtements électrodéposés de composites à matrice métallique

#### a. Introduction

L'amélioration de la durabilité et des propriétés des revêtements électrodéposés par l'incorporation de différents types de renforts a fait l'objet depuis longtemps de nombreuses études. Les principaux effets observés par la plupart des auteurs sont une augmentation de la dureté ainsi que l'amélioration relative de la résistance à la corrosion.

Du fait de la diversité des métaux pouvant être électrodéposés (nickel, cobalt, cuivre, argent, fer, zinc etc...) ainsi que de la large gamme de renforts pouvant être ajoutés à la solution d'électrodéposition (particules de différentes tailles, formes, natures), une combinaison de systèmes matrice/renfort très vaste a été étudiée ces dernières décennies.

Les toutes premières publications traitant de l'électrodéposition de revêtements à matrice métallique remontent aux années 1920 avec la production de revêtements composites cuivre/graphite pour des surfaces auto-lubrifiantes dans les moteurs [Prince1928]. Les revêtements composites électrodéposés ont ensuite commencé à être étudiés de manière plus approfondie à partir des années 1960 [Williams1964].

Avec l'émergence des nanomatériaux et de nouveaux centres d'intérêts comme l'électro-catalyse, de nouvelles techniques ont permis d'élargir le panel de structures composites obtenues par voie électrolytique. Les nanocomposites font partie de ces nouvelles structures obtenues par électrodéposition parmi lesquelles on retrouve également des dépôts nanocristallins, et des matériaux nanomulticouches. En termes d'application, ces nouvelles structures ont été étudiées pour obtenir des revêtements beaucoup plus durs, ou des « magnétorésistances » plus élevées dans les circuits imprimés [Low2006]. Du point de vue sémantique, on parlera de revêtements nanocomposites lorsqu'au moins une des dimensions des particules de renfort est de dimension inférieure à 100 nm.

Aujourd'hui, on peut dissocier les différents renforts particuliers par leur type comme référencé dans le tableau 1.1.

**Tableau 1.1.** Nature des particules insérées dans les matrices métalliques.

	Exemples	Commentaires - buts
Oxydes	TiO <sub>2</sub> [Fustes2008], Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Webb1994], Oxydes de terres rares (CeO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [Xue2006]	Les plus couramment utilisées – Les études sur les oxydes de terres rares sont plus récentes et en plein développement
Carbures	SiC [Garcia2001], TiC [Karbasi2012]	Le SiC est parmi les plus étudiés, surtout combiné avec le Ni
Nitrures	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [Shi2005]	Application tribologique
Particules métalliques	Al [Susan1997], Cr [Peng2006], Au [Wünsche2004]	Post – traitement thermique possible
Polymères	PTFE [Hosseini2012], PS [Hovestad1999]	applications auto-lubrifiantes

#### b. Les différents modèles d'incorporation des particules

Concernant les modèles théoriques traduisant l'incorporation des particules au sein d'une matrice métallique, plusieurs modèles ont été proposés, parfois contradictoires, et aujourd'hui encore, aucun d'entre eux ne fait l'unanimité.

Pour chaque système étudié, les différents auteurs proposent un modèle qui découle de leurs résultats. Cependant chaque système matrice métallique/renfort présente ses propres particularités. De nombreux paramètres inter-connectés entrent en compte, ce qui complique la généralisation d'un modèle unique qui prédirait le taux d'incorporation de particules en fonction des conditions de dépôt, quel que soit le système considéré. Ceci est d'autant plus délicat qu'il est difficile, pour vérifier un modèle proposé, de comparer les teneurs en particules présentées par les différents auteurs traitant de revêtements nanocomposites. En effet, les techniques de mesure sont souvent différentes, tout comme la teneur et la nature des particules, le type et la nature du bain.

Il est toutefois intéressant de se pencher sur l'historique des différents modèles de codéposition afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu et cerner les progrès effectués dans ce domaine. Certains articles [Berçot2003, Hovestad1999, Low2006] répertorient les modèles les plus représentatifs.

#### - Les premiers modèles théoriques d'incorporation de particules solides

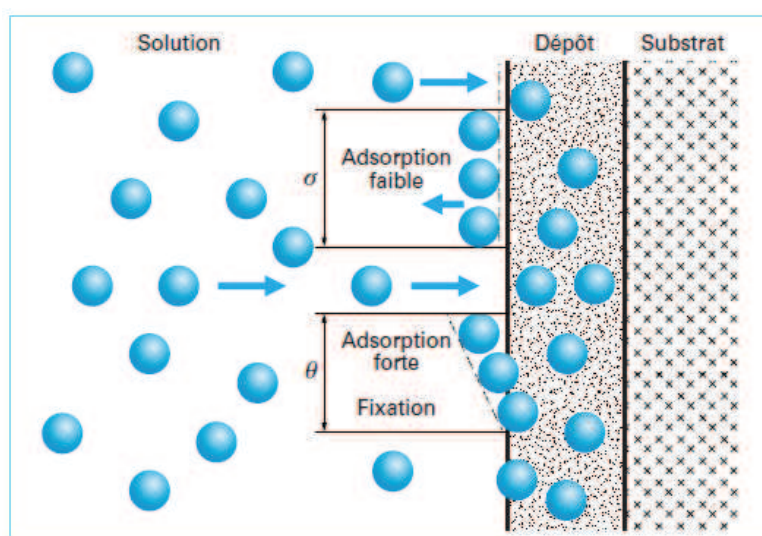
L'une des premières tentatives d'explication du phénomène de codéposition de microparticules par électrodéposition a été proposée par **Whiters** en 1962 [Whithers1962]. Ce dernier a émis l'hypothèse que les particules doivent être chargées positivement pour être attirées vers la cathode selon un phénomène électrophorétique.

Trois premiers mécanismes ont été proposés dans les années 60, dont il est encore difficile d'évaluer la pertinence :

**Martin et Williams [Williams1964]** évoquent la nécessité d'une agitation mécanique pour que les particules soient transportées vers la cathode, puis piégées de manière mécanique par le film métallique en croissance. En 1967, **Brandes [Brandes1967]**, qui rejette quant à lui l'idée de l'occlusion mécanique, évoque plutôt l'existence d'une force attractive de nature électrostatique qui maintiendrait suffisamment longtemps les particules à la cathode avant qu'elles ne soient piégées dans la matrice. Des premières modélisations mathématiques sont ensuite apparues afin d'estimer la quantité de particules incorporées. Les premières tentatives de **Saifullin [Saifullin1970]** et **Bazzard [Bazzard1972]** manquaient de signification physique, car elles ne prenaient pas en compte un certain nombre de paramètres électrochimiques et hydrodynamiques comme le réapprovisionnement en particules par l'agitation au niveau de l'interface métal/solution.

#### - Modèle de Guglielmi

Le modèle proposant une contribution significative à la compréhension de la co-déposition matrice/particules est proposé par Guglielmi [Guglielmi1972]. Ce modèle repose sur l'étude des systèmes Ni/TiO<sub>2</sub> et Ni/SiC, contenant des particules de taille micronique. Ce modèle s'appuie à la fois sur des phénomènes d'adsorption et sur des phénomènes électrophorétiques. Le phénomène de codéposition de particules inertes dans une matrice métallique se produit en deux étapes successives : dans une première étape, les particules seraient faiblement adsorbées et en équilibre avec les particules en suspension, particules entourées de leur nuage ionique. Dans un deuxième temps, les particules sont adsorbées de manière beaucoup plus forte en perdant leur nuage ionique. Elles sont alors recouvertes progressivement par la matrice métallique en croissance (figure 1.7). Cette deuxième étape, de nature électrochimique dépend de la polarisation cathodique. La vitesse de croissance est alors un paramètre primordial pour assurer l'adhésion des particules.



**Figure 1.7.** Modèle de Guglielmi avec l'adsorption en 2 étapes : l'adsorption faible (en haut) et forte avec recouvrement par le film métallique en croissance (en bas) d'après [Berçot2003].

Guglielmi s'appuie ensuite sur la similitude entre les isothermes de Langmuir et les courbes décrivant l'incorporation de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la concentration en particules dans un bain de nickel.

Le modèle mathématique qu'il développe aboutit à l'expression mathématique suivante :

$$\frac{C}{\alpha_v} = \frac{M_m * J_0^{\frac{B}{A}}}{n * F * \rho_m * V_0} * J^{\left(1 - \frac{B}{A}\right)} * \left(\frac{1}{k} + C\right) \quad (1.1)$$

Avec :  $C$  la concentration des particules en suspension

$k$  coefficient d'absorption qui décrit l'intensité d'interaction entre les particules et l'électrode

$M_m$  la masse molaire de la matrice métallique

$\alpha_v$  taux d'inclusion exprimé en fraction volumique de particules dans le dépôt

$F$  constante de Faraday

$A$ ,  $V_0$  et  $B$  des constantes

$\rho_m$  masse volumique du métal déposé

$n$  valence de l'ion

$J_0$  densité de courant d'échange

$J$  densité de courant cathodique

Cette équation permet de relier le taux d'incorporation de particules aux deux grands paramètres agissant sur le procédé selon Guglielmi: la densité de courant  $J$  et la concentration en particules dans le bain. Ce modèle empirique est validé avec des données expérimentales obtenues en bain sulphamate de nickel et deux types de particules :  $\text{TiO}_2$  (1  $\mu\text{m}$ ) et  $\text{SiC}$  (2  $\mu\text{m}$ ).

D'autres auteurs ont confirmé le modèle de Guglielmi avec d'autres systèmes :  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [Suzuki1987],  $\text{Cu}/\text{P}$  [Graydon1990],  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [Celis1977],  $\text{Cr}/\text{C}$  [Narayan1981]  $\text{Co}/\text{SiC}$  [Hwang1993]. Narayan affirme que lors de l'étude du système  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [Narayan1981], le modèle de Guglielmi n'est pas vérifié. Pour ces systèmes, l'utilisation des isothermes de Langmuir et des équations de Tafel semble insuffisante voire incorrecte pour relier l'influence de la concentration de particules et de la densité de courant. D'autres paramètres comme l'agitation et la composition du bain, la forme et la taille des particules ne sont pas prises en compte dans ce modèle empirique. Par ailleurs, l'influence du cortège ionique entourant les particules n'est pas considérée. Le modèle empirique de Guglielmi ne s'applique donc pas à l'ensemble des configurations métal/particules.

#### - Le modèle de Kariapper et Foster [Karipper1974]

Dans ce modèle, il est stipulé que les ions métalliques jouent un double rôle : adsorbés sur les particules, ils favorisent le mouvement électrophorétique jusqu'à la cathode et ensuite ils participent à l'établissement de liaisons fortes entre les particules et la surface de la cathode. Les effets de la

densité de courant et de l'agitation sur la fraction volumique de particules incorporées sont également abordés par les auteurs. Ils postulent que lorsque le bain électrolytique est fortement chargé en particules, l'agitation et la densité de courant ont des effets moins marqués. Le modèle suivant est proposé :

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{kC}{1 + kC} \quad (1.2)$$

Avec

$V_p$  la fraction volumique de particules incorporées dans le dépôt

$C$  la fraction volumique de particules en suspension dans le bain électrolytique

$k$  la valeur de l'interaction entre particules et surface de la cathode

Kariapper et Foster tentent d'établir une relation mathématique entre  $k$  et les facteurs qui l'influencent. Parmi ceux-ci, l'attraction électrostatique ( $qV$ ), la liaison physique entre la cathode et les particules ( $Ai^2$ ) et encore la nature ainsi que la morphologie des particules et la vitesse d'agitation (symbolisé par le facteur  $M$ ) sont les plus marquants.

$$k = \lambda(qV + Ai^2 - M) \quad (1.3)$$

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{N\lambda(qV + Ai^2 - M)C}{1 + (qV + Ai^2 - M)C} \quad (1.4)$$

Avec  $\lambda$  une constante,  $N$  Nombre de collisions de particules avec la cathode

Dans ce modèle, la prise en compte de nombreux paramètres, notamment électrochimiques, constitue une avancée intéressante par rapport aux modèles antérieurs. Malheureusement, la définition et l'évaluation insuffisante de certains d'entre eux rendent délicate la validation quantitative de ce modèle.

#### - Le modèle de Celis, Roos et Buelens [Celis1987]

Celis et al. apportent à partir des années 80, une contribution supplémentaire en se basant sur des systèmes « modèles »  $Cu/Al_2O_3$  et  $Au/Al_2O_3$  (particules d'environ 50 nm). Ils font ainsi intervenir un modèle de probabilité pour décrire la quantité de particules susceptible d'être incorporées pour une densité de courant donnée. Les auteurs introduisent un facteur cinétique dont dépend l'intégration des particules, et rendant compte de la vitesse de réduction des ions adsorbés à la surface de la matrice.



Le mécanisme de codéposition est ainsi divisé en 5 étapes successives décrites sur la figure 1.8 suivante :

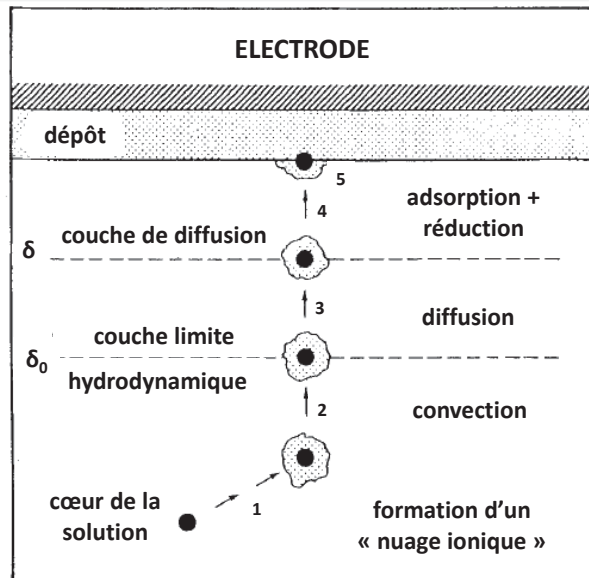


Figure 1.8. Les cinq étapes de la codéposition des particules selon [Celis1987].

Tout d'abord, chaque particule au cœur de la solution s'entoure d'un « nuage ionique » dont l'épaisseur dépend fortement de la force ionique de la solution (étape 1). Les particules sont ensuite transportées par agitation mécanique vers la couche limite hydrodynamique  $\delta_0$  au voisinage de l'électrode (étape 2). Elles atteignent la surface de la cathode par diffusion (3) et les ions métalliques libres et adsorbés à la surface des particules sont réduits (4). Lorsqu'une grande part des ions adsorbés est réduite, la particule se retrouve incorporée dans le revêtement en croissance.

On retrouve ici de manière plus détaillée, les deux étapes du modèle de Guglielmi.

La principale hypothèse de ce modèle est qu'une fraction minimale  $k$  d'ions doit être réduite afin que la particule soit piégée. Cela nécessite le fait que la particule doit rester un certain temps à la surface de la cathode pour que sa probabilité d'incorporation devienne significative (hypothèse déjà évoquée par Bazzard et Bodden [Bazzard1972]). De plus toutes les particules qui entrent en contact avec la cathode ne seront pas incorporées. Ce fait était déjà envisagé par Guglielmi. Le modèle statistique proposé pour évaluer le pourcentage volumique de particules incorporées est le suivant :

$$B = \frac{W_p * N_p * P}{\left(\frac{M_m * i}{n * F}\right) + W_p * N_p * P} \quad (1.5)$$

Avec  $B$  le pourcentage volumique de particules incorporées

$W_p$  la masse d'une particule

$N_p$  le nombre de particules arrivant à la surface de la cathode

$P$  la probabilité qu'une particule traverse la couche de diffusion – Ce terme dépend de la probabilité qu'au moins  $k$  ions adsorbés parmi  $K$  soient réduits.

Le terme entre parenthèse est obtenu par la loi de Faraday et traduit la quantité de métal déposée par unité de temps et d'espace.

Plusieurs termes notamment  $k$  et  $K$  doivent être déterminés expérimentalement, comme le décrivait le modèle de Guglielmi. Le modèle de Celis et Buelens a été validé expérimentalement sur le système Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une limitation importante de ce modèle réside dans le fait que les conditions hydrodynamiques, qui influencent le temps de séjour des particules à la surface de la cathode, ne sont pas précisément prises en compte.

#### - **Modèle de Valdes [Valdes1987]**

Valdes et al. soulignent la difficulté de décrire les interactions particules-cathode pendant le processus d'électrodéposition. Leur modèle s'appuie sur une mobilité possible de la particule. Ce modèle a notamment été utilisé pour des codépositions réalisées sur électrode tournante. Il reste cependant peu utilisé puisqu'il prédit une codéposition optimum à la densité de courant limite, ce qui est en contradiction avec ce qui est rapporté expérimentalement. Ils proposent également une autre configuration reposant sur le fait que la réduction des ions adsorbés est le facteur gouvernant la codéposition des particules. Ce modèle est dénommé « electrode-ion-particle-electron transfer » (EIPET). Un modèle mathématique reposant sur une expression de type Butler-Volmer est proposé :

$$k_p = k^0 C_s n \left[ \exp\left(\frac{-VZF}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{(1-V)ZF}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (1.6)$$

Avec  $k_p$  le taux de codéposition de particules

$k^0$  constante standard de réaction électrochimique

$C_s$  la concentration d'espèces électroactives adsorbées à la surface des particules.

$\eta_a$  la surtension de transfert de charge

$Z$  la valence des espèces ioniques.

Ce modèle est supposé prédire le maximum du taux d'incorporation de particules en fonction de la densité de courant. Cependant ce modèle n'a pas été vérifié sur différents systèmes de codéposition, et son application reste encore trop limitée.

#### - **Modèle de Hwang [Hwang1993]**

Ce modèle est assez similaire à celui de Guglielmi mais plus général que celui de Celis. Les auteurs ont basé leur étude sur le système Co-SiC (particules d'environ 3  $\mu\text{m}$ ) en bain acide. Trois gammes de densité de courant sont identifiées et le taux de particules incorporées est gouverné par la réduction des espèces adsorbées ( $\text{H}^+$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) sur les particules. Les différentes gammes de densité de courant sont :

- 1) Densités de courant faibles avec uniquement la réaction de réduction des ions  $H^+$  adsorbés sur les particules.
- 2) Densités de courant intermédiaires avec la vitesse de réaction de réduction des ions  $H^+$  adsorbés qui a atteint sa valeur limite et où le métal est réduit.
- 3) Densités de courant élevées avec la réaction de réduction des différents ions ayant atteint une valeur limite.

Les hypothèses émises pour ce modèle n'ont pas été vérifiées expérimentalement et ne prennent pas en compte les ions présents dans la solution, limitant alors la validité du modèle. Par exemple la réduction des ions adsorbés sur les particules est différente de celle des ions libres en solution. De plus, le rendement faradique est considéré comme indépendant de la densité de courant alors que pour les ions adsorbés, 3 régimes différents (exposés précédemment) sont distingués.

D'autres modèles ont également été proposés, dont ceux de Bozzini, Verrecken ou Berçot [Berçot2002, Bozzini1999, Bozzini2002, Vereecken2000]. Cependant, aucun d'entre eux n'est capable de rendre compte de toute la complexité liée aux combinaisons matrice/renfort, ainsi que des paramètres (hydrodynamiques par exemple) associés au procédé d'électrodéposition en bain bi-phasique.

Chaque système doit ainsi être étudié de manière la plus détaillée possible d'un point de vue expérimental afin d'essayer de cerner et comprendre l'influence d'un maximum de paramètres.

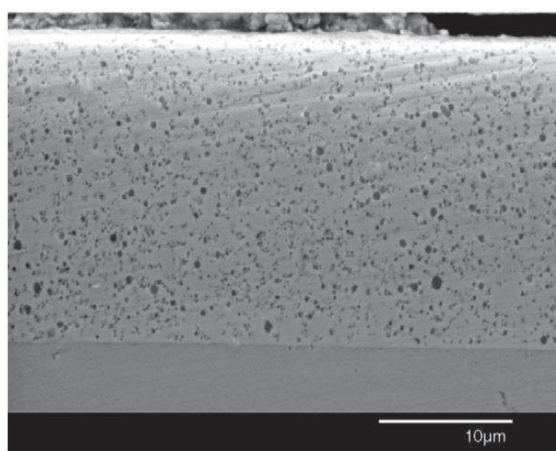
### c. Vers une étude fine de l'influence de la charge des particules

Depuis les années 90, la littérature traitant de l'électrodéposition de revêtements composites fait de plus en plus état d'interrogations concernant la charge des particules et l'impact sur leur incorporation dans la matrice métallique. La plupart des auteurs comme Azizi et al. (système zinc-SiO<sub>2</sub>) estiment que l'adsorption de cations à la surface des particules induirait la création d'une charge nette positive. Cette charge favoriserait la migration des particules vers la cathode polarisée négativement [Azizi2005]. Cette théorie est débattue par d'autres auteurs comme Wünsche et al. (système or/diamant et or/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et Thiemig (système Ni-TiO<sub>2</sub>) [Thiemig2008, Wünsche2004]. Ils considèrent qu'une surface de particules chargées négativement permet à celles-ci d'être attirées par la double couche de la cathode contenant des cations métalliques (donc chargée positivement), avant d'être incorporées dans le film métallique en croissance.

Le bilan concernant l'ensemble des modèles et leur évolution met en évidence que les particules sont tout d'abord transportées par agitation puis incorporées dans le métal par réduction d'ions métalliques adsorbés à la surface des particules. Les différents modèles visant à prévoir la quantité de particules incorporées n'ont pas pu être généralisés jusqu'ici. Les modèles visant à intégrer les interactions particules/cathode et particules/revêtement en cours de croissance sont des voies prometteuses.

## 2. Les revêtements composites à matrice base nickel et cobalt

Les revêtements composites à matrice nickel et alliages à base de nickel (Ni-W, Ni-P, Ni-W-P, Ni-Co) sont de loin les plus étudiés. L'incorporation de particules a pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques (dureté accrue) ou de conférer de nouvelles propriétés de surface améliorant la résistance aux frottements et à l'usure. Il faut noter que dans ces configurations de revêtements composites, les teneurs en renforts mesurées sont en général plus importantes qu'avec d'autres matrices. La microstructure nodulaire et relativement fine de ces revêtements serait plus propice à la codéposition. De nombreuses observations MEB en coupes transverses, comme présentées en figure 1.9 permettent de mettre en évidence la microstructure des films et surtout de visualiser l'incorporation des particules. La distribution des particules au sein de la matrice métallique est beaucoup plus difficilement accessible lorsque la taille des particules décroît, et le choix de techniques d'analyse ou de caractérisation appropriée reste peu abordé dans la littérature.



**Figure 1.9.** Coupe transverse de revêtement Ni-P/SiC nano(6%) (bain industriel NIKLAD 767), d'après [Sarret2006].

La plupart des bains de nickel utilisés sont des bains conventionnels de Watts ou des bains au sulphamate avec des gammes de densité de courant continu comprises entre 1 et 8 A/dm<sup>2</sup>. Les densités de courant de 2 à 3 A/dm<sup>2</sup> sont par ailleurs le plus souvent citées. Les concentrations en particules des bains sont comprises entre 0 et 100 g/L selon leur nature. La plupart des travaux portent sur des particules de carbures de silicium (SiC) ou d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le plus souvent ces revêtements sont déposés sous polarisation continue même si ces dernières années, les courants pulsés se développent pour une microstructure affinée.

La plupart des auteurs font état d'une amélioration de la résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques (microdureté) du composite par rapport au revêtement dénué de particules, comme nous le verrons plus loin.

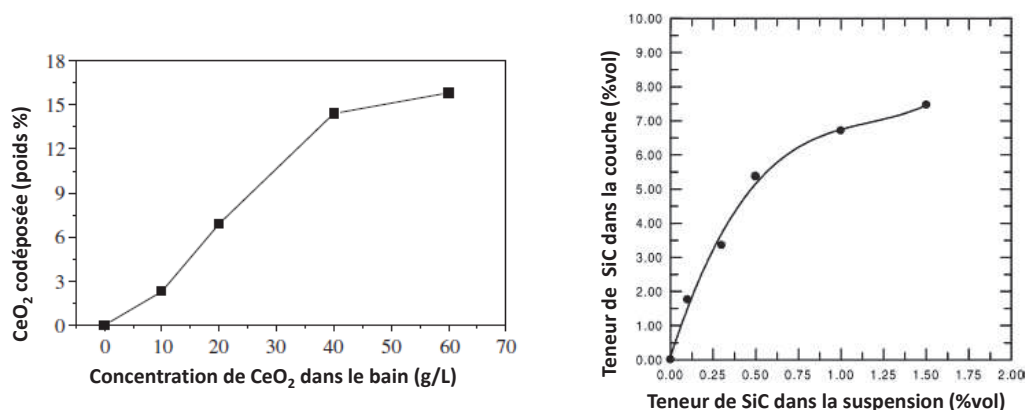
Nombreuses sont les publications étudiant l'effet des paramètres d'élaboration (parmi lesquels la concentration en particules, la présence d'additif, la densité de courant, le mode de courant...) sur les revêtements composites obtenus, tant du point de vue du taux d'incorporation que de la morphologie ou encore des rendements. Nous allons décrire les principales observations relevées

dans la littérature reliant les paramètres d'élaboration aux caractéristiques et propriétés des revêtements composites.

#### a. Influence de la concentration en particules dans le bain

De manière générale et pour la plupart des systèmes matrice/renforts, les auteurs relatent une augmentation de l'incorporation de particules avec l'augmentation de la concentration en particules dans le bain. La figure 1.10 présente ainsi les évolutions de la teneur en particules incorporées dans la matrice métallique de nickel, dans le cas de particules de cériine [Xue2006] et de particules de carbure de silicium [Wang2003] en fonction de la concentration massique en particules dans le bain. Dans les deux configurations, la teneur en particules insérées dans la matrice en nickel augmente pour atteindre une valeur maximale qui devient indépendante de la concentration en particules dans le bain. Cette saturation intervient probablement lorsque l'accroissement de la densité de particules dans le bain induit une augmentation des fréquences de collisions entre particules, limitant leur incorporation en favorisant les phénomènes d'agglomération ou de sédimentation.

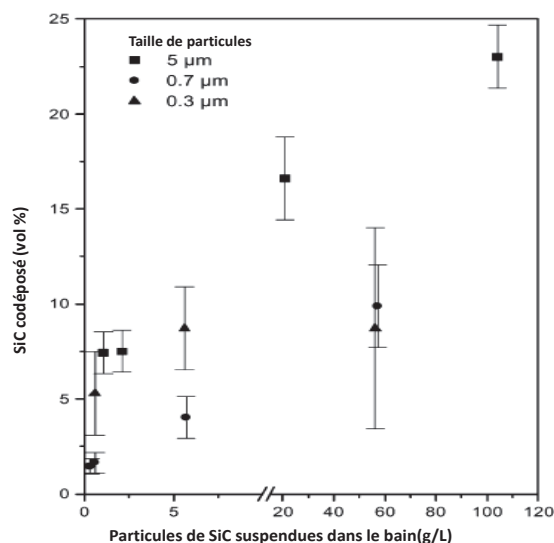
Il est à noter que la teneur en renfort dans le composite est le plus souvent évalué par EDS, nous n'avons trouvé qu'un seul article évoquant la microsonde de Castaing [Vidrine2001].



**Figure 1.10.** Evolutions de la teneur en particules de cériine ou de carbure de silicium en fonction de la concentration en particules dans le bain (d'après [Xue2006] à gauche avec système Ni-CeO<sub>2</sub>, [Wang2003] à droite avec un système Ni-SiC).

Certaines études comparent la teneur en particules incorporées avec la taille des particules. La figure 1.11 résume les principaux résultats obtenus lors des travaux de Garcia et al. sur l'influence de la taille des particules de SiC sur leur taux d'incorporation dans la matrice de nickel à partir d'un bain de Watts [Garcia2001]. La taille des particules varie de 0,3 à 5  $\mu\text{m}$ . Ces analyses révèlent une grande disparité des quantités insérées, cette variabilité étant plus élevée lorsque la taille des particules diminue. Ce résultat peut être relié aux paramètres d'électrodéposition ou encore à la technique d'analyse utilisée. Les résultats de Garcia montrent que l'incorporation des particules de faible taille

est plus délicate à iso-condition d'élaboration, ceci pouvant être reliée à l'évolution de la charge de surface des particules.



**Figure 1.11.** Evolution de la teneur en particules codéposées dans un revêtement de Nickel en fonction de la concentration dans le bain pour différentes tailles de particules [Garcia2001].

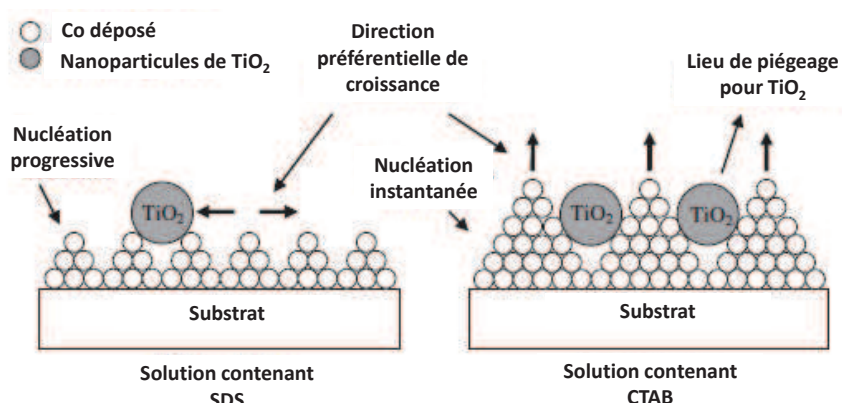
#### b. Influence des particules sur la morphologie des dépôts et sur la taille des grains

Quelle que soit la matrice métallique considérée, plusieurs auteurs rapportent que l'incorporation de nanoparticules a une influence notable sur la morphologie du revêtement. Ainsi, Qu et al. observent une évolution de la morphologie du dépôt de nickel lors de l'incorporation de particules de cérine. Elle évolue d'une morphologie à grains pyramidaux vers des cristallites de forme sphérique et de dimension plus faible [Qu2006]. Des observations similaires ont été rapportées pour une matrice de nickel alliée [Xu2008]. Sen et son équipe [Sen2010], qui travaillent sur un système Ni-CeO<sub>2</sub> obtenu en courants pulsés, apportent une augmentation de la taille des cristallites en présence de particules (35 à 40 nm pour Ni-CeO<sub>2</sub> et 18 à 20 nm pour Ni seul). Dans un article plus récent [Sen2012], Sen et al., évoquent une taille minimum de cristallite obtenue pour une valeur de concentration en particules dans le bain de 30 g/L, concentration critique à partir de laquelle les particules semblent s'agglomérer. Benea et al. [Benea2012] constatent, sur une matrice cobalt, une augmentation de la rugosité et une forte influence des particules de cérine favorisant une morphologie fusiforme.

#### c. Influence des additifs et surfactants sur les caractéristiques des revêtements composites

Face aux problèmes de stabilité des suspensions, différents additifs peuvent être employés. L'action des surfactants est très efficace. Les plus répandus sont le Sodium Dodécyl Sulfate SDS (anionique de formule C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S) et le Cétyle Triméthyle Ammonium Bromure CTAB (cationique de formule C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>Br). Sen et al. focalisent leur étude sur l'influence de la concentration en SDS sur la stabilité des particules en suspension [Sen2010]. Ils déterminent une concentration en surfactant optimale (0,10 g/L), même si la variation de la codéposition en fonction de la concentration en surfactant est peu marquée. Benea et al. affirment que pour le système Ni/SiC, l'ajout de SDS permet d'augmenter

d'un facteur 4 la teneur volumique en particules insérées dans la matrice [Benea2001]. Cette hypothèse semble partagée par la majorité des auteurs même si Malfatti [Malfatti2007] propose toutefois l'inverse avec une incorporation de particules moindre en utilisant le SDS ou le CTAHS (Cetyltriméthylammonium hydrogensulfate  $C_{19}H_{43}NO_4S$ ). Selon lui, au-delà de la polarité des particules, les surfactants peuvent modifier considérablement le caractère hydrophile ou hydrophobe de certaines d'entre elles et ainsi influencer sur le mécanisme d'incorporation. Par ailleurs, le surfactant, CTAB notamment, peut également modifier la morphologie du dépôt métallique. Avec un revêtement composite à matrice cobalt renforcée par des particules de  $TiO_2$ , Shirani et al. [Shirani2012] mettent en évidence des mécanismes de germination/croissance différents selon le surfactant utilisé (figure 1.12). Pour des concentrations adaptées (0,15 g/L de SDS et 0,3 g/L de CTAB), les teneurs en  $TiO_2$  détectées sont voisines (autour de 3 %vol pour les deux surfactants).



**Figure 1.12.** Schéma des mécanismes de nucléation de composite cobalt- $TiO_2$  en présence de deux surfactants : SDS (à gauche) et CTAB (à droite) selon [Shirani2012].

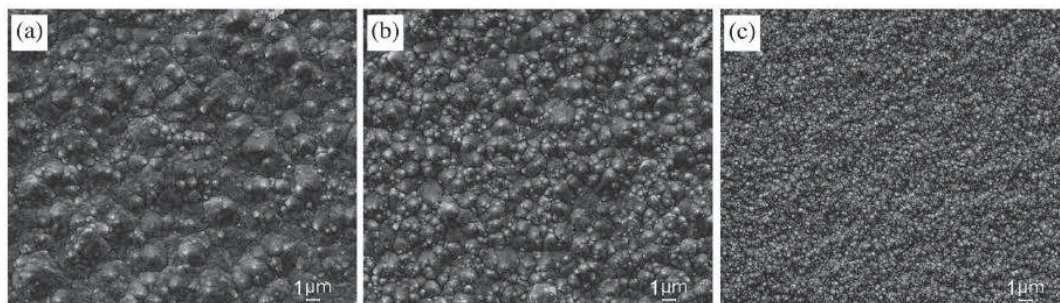
#### d. influence des courants pulsés et des ultrasons

Avec le développement des courants pulsés, une gamme élargie de combinaisons de paramètres d'électrodéposition a pu être obtenue. A partir des années 2000, de nombreux travaux sont publiés dans ce sens, la majorité concernant des matrices base nickel. Les courants pulsés étant utilisés dans le but de favoriser la germination par rapport à la croissance et d'atteindre des grains plus fins, il est généralement recherché par cette technique une incorporation plus importante et plus homogène des particules dans la matrice métallique. Concernant les teneurs en renforts codéposées, les valeurs présentées dans la littérature sont légèrement plus élevées que celles obtenues en courant continu lorsque ces deux techniques sont comparées pour un même système. Bose présente une évolution du taux d'incorporation d' $Y_2O_3$  codéposé par les deux procédés en fonction de la teneur introduite dans le bain (à 6 g/L de particules). Les teneurs obtenues sont voisines de 4,5% pds en courant continu et de 5,3% en courant pulsé [Bose2011].

Xue intègre à son étude en courant pulsé l'influence des ultrasons [Xue2010]. La figure 1.13 présente des observations MEB des revêtements composites Ni/ $CeO_2$  pour 3 conditions d'élaboration différentes, ce qui permet de démontrer que l'utilisation conjointe des ultrasons et des courants pulsés conduit à une morphologie très fine et une meilleure répartition des particules. Il en



résulte des propriétés améliorées. Les teneurs détectées par EDS sont de 2,7% poids pour les revêtements en continu, 3% pour les revêtements en courant pulsé et 2,1% pour les revêtements réalisés avec utilisation conjointe des pulsés et ultrasons.



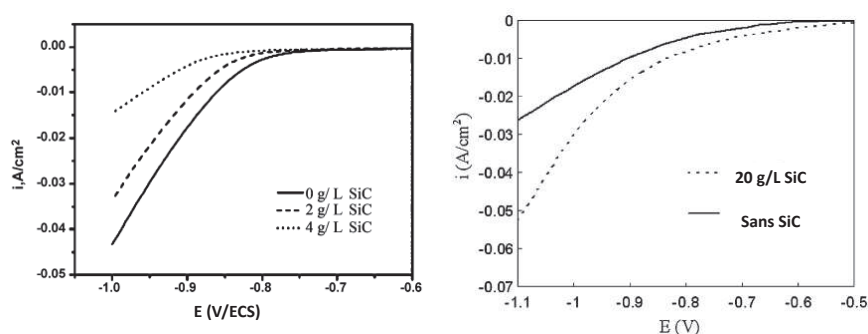
**Figure 1.13.** Influence des ultrasons et des courants pulsés sur un système Ni/CeO<sub>2</sub> (40 nm – concentration de 40 g/L en particules) : (a) en courant continu  $J=4 \text{ A/dm}^2$ , (b) en courant pulsé ( $J$  moyen de  $4 \text{ A/dm}^2$  - rapport cyclique de 0,2 et fréquence de 1000 Hz, (c) en courant pulsé et ultrasons (120W et 100kHz) d'après [Xue2010].

#### e. Comportement des particules dans le bain et rendements d'électrodéposition

L'impact des particules sur les rendements d'électrodéposition et les densités de courant obtenues sont aussi sujet de débat. Webb affirme que les particules d'alumine diminuent fortement le rendement de formation des revêtements à base de nickel. D'une plage de rendement de 80 à 90% dans un bain exempt de particules, cette valeur tombe à 40% pour un électrolyte contenant 20 g/L en particules [Webb1994]. Ce constat n'est cependant pas unanimement partagé. En effet, Benea et al. constatent des valeurs voisines de rendement avec et sans particules (92% pour le Cobalt seul, 96% pour Co-CeO<sub>2</sub> avec 20 g/L en particules) [Benea2012], alors que Vaezi, pour un système Ni/SiC, évoque de meilleurs rendements cathodiques en présence de particules (84% à 100 g/L en particules contre 75% sans particules) [Vaezi2008].

Il est délicat de tirer des conclusions sur l'effet des particules sur les mécanismes réactionnels se produisant lors de la formation du dépôt composite en raison de la diversité des résultats peu concordants relevés dans la littérature. La figure 1.14 confirme cette disparité. En effet, les courbes de voltamétrie cyclique obtenues sur des systèmes semblables Ni/SiC de taille moyenne de particules de 50 nm montrent des effets opposés.





**Figure 1.14.** Exemple de courbes de voltamétrie cyclique enregistrées en présence de particules : à gauche, bain Ni-Fe avec différentes concentrations de SiC de diamètre proche de 50 nm (vitesse de balayage de 0,1 mV/s) d'après [Ataee-Esfahani2009], à droite bain de nickel avec et sans nanoparticules de SiC de diamètre 50 nm (vitesse de balayage de 1mV/s) d'après [Vaezi2008].

L'impact des particules sur les densités de courants et les mécanismes réactionnel à l'interface substrat/électrolyte semble un sujet complexe qui dépend de la nature des particules et du bain, de leur concentration et de leur tendance à l'agglomération.

#### f. Autres paramètres étudiés

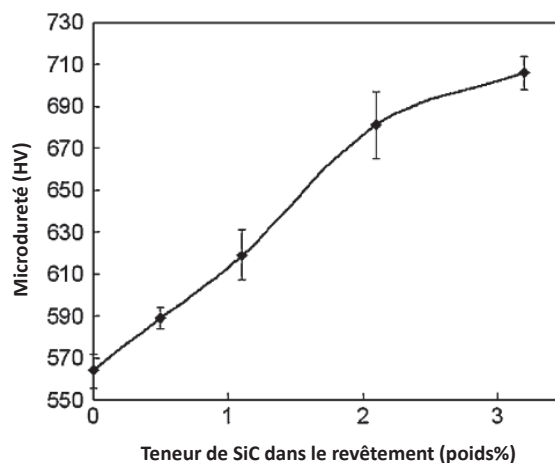
D'autres paramètres comme la température ou le flux de particules sont également abordés dans la littérature en lien avec la codéposition des particules. Il s'avère que les conclusions transcrites sont le plus souvent discordantes et qu'aucune tendance ne puisse à nouveau être définie. L'influence de ces paramètres thermique et hydrodynamique ne sera donc pas étudiée lors de nos travaux.

### 3. Etude des propriétés des revêtements composites à matrice nickel, cobalt et cuivre

#### a. Dureté

L'influence de l'incorporation de particules sur les propriétés mécaniques des revêtements est souvent estimée par mesure de la micro-dureté. Une tendance générale se dessine quelles que soient les différentes matrices et renforts : celle d'une augmentation de la microdureté avec l'incorporation de particules. Pour des systèmes Ni/CeO<sub>2</sub>, Qu et al. observent une augmentation de dureté de 283 Hv à 446 Hv [Qu2006] alors que Sen et al, pour un système similaire mais associant les courants pulsés, évoquent une évolution de microdureté de 440 Hv à 530 Hv [Sen2010]. Sen, qui a beaucoup travaillé sur les revêtements Ni-CeO<sub>2</sub> en mode pulsé a également montré qu'au-delà d'une certaine concentration en particules dans le bain (30 g/L), la dureté diminue du fait d'une agglomération plus importante [Sen2010, Sen2012]. Toujours avec un revêtement de nickel mais

avec des microparticules de SiC, Dedeloudis constate une augmentation de 280 Hv (cas du nickel pur) à 500 Hv (6,5% pds de SiC) [Dedeloudis1999]. Les valeurs sont encore plus importantes lorsque le nickel est allié avec un élément tel le fer. Ainsi Atase-Esfahani indique un durcissement de 570 à 740 Hv (3% pds en SiC) comme montré figure 1.15 [Ataee-Esfahani2009].



**Figure 1.15.** Evolution de la microdureté avec le taux d'incorporation en particules de SiC pour le système Ni-Fe/SiC d'après [Ataee-Esfahani2009].

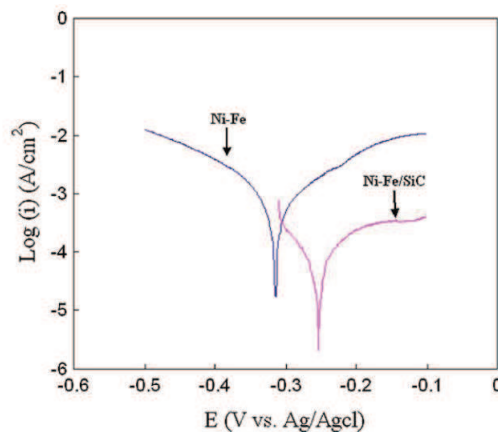
Le même comportement est observé pour une matrice cobalt (Co/CeO<sub>2</sub>), avec une augmentation de la microdureté de 300 à 500 HV [Benea2012].

### b. Comportement à la corrosion

Le comportement à la corrosion des revêtements composites est également étudié, pour évaluer dans quelle mesure les particules peuvent influencer la réactivité de la matrice métallique. Les études se basent sur des mesures cinétiques, de potentiels de corrosion, de résistances de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les études de vieillissement accéléré en brouillard salin sont beaucoup moins communes. La plupart des auteurs font état d'une amélioration du comportement à la corrosion. Li affirme que l'insertion de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans un revêtement de nickel permet de diminuer la cinétique de corrosion [Li2005]. Ce résultat est concordant avec les travaux de Atase-Esfahani sur l'influence de l'incorporation de particules de SiC sur la réactivité électrochimique d'une matrice Ni-Fe en milieu salin sur substrat cuivre [Ataee-Esfahani2009]. La figure 1.16 résume les principaux résultats à travers les courbes de polarisation des configurations Ni-Fe avec et sans particules. La présence des particules induit un fort anoblissement du potentiel de corrosion ainsi qu'une diminution conséquente de la réactivité. Il est difficile d'attribuer directement cette modification de réactivité aux nanoparticules elles-mêmes car leur incorporation s'accompagne souvent d'autres modifications du revêtement, d'ordres morphologique et microstructural. Afin de justifier les propriétés améliorées des revêtements obtenus, plusieurs chercheurs mettent en avant l'effet de barrière physique qui protégerait la matrice métallique de l'environnement corrosif, ainsi que la stabilisation des produits de corrosion par les particules,

Hashimoto évoque ainsi un éventuel rôle de support des particules pour les produits de corrosion [Hashimoto1994].

L'amélioration du comportement électrochimique en présence de particules de renfort n'est cependant pas systématique. Ainsi, Erler montre que la cinétique de corrosion est plus importante pour les revêtements de nickel contenant des nanoparticules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (150 nm) ou de  $\text{TiO}_2$  (300 nm) [Erler2003]. Chen and Mansfeld confirment ce résultat en indiquant une attaque plus sévère liée aux interfaces électrochimiquement actives entre matrice et particules pour des composites Al/SiC [Chen1997]. La présence de micro-piles galvaniques serait selon lui à l'origine de la modification de la cinétique de corrosion en présence de particules.



**Figure 1.16.** Courbes de polarisation de revêtements Ni-Fe et Ni-Fe/2,5%SiC dans une solution NaCl 0,5 mol/L avec une vitesse de balayage de 1mV/s, traduisant le caractère plus noble du revêtement composite, d'après [Ataee-Esfahani2009].

### III. Revêtements composites à matrice zinc

#### 1. Généralités

Les revêtements à base de zinc sont de première importance dans la préservation des structures en acier, comme nous l'avons exposé dans la première partie. L'amélioration de leurs propriétés par l'incorporation d'une seconde phase fine et dispersée s'avère donc une voie intéressante pour améliorer leur durabilité (tant en termes de propriétés mécaniques lorsqu'ils sont soumis à des frottements qu'en termes de tenue à la corrosion). La durée de vie des revêtements serait ainsi augmentée, synonyme de relargage des composés du zinc limité dans l'environnement, ce qui pourrait satisfaire les futures législations plus sévères.

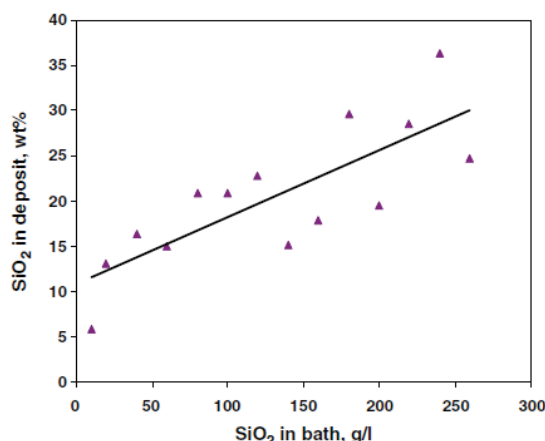
Différentes méthodes de préparation des composites à matrice zinc existent comme par exemple par la métallurgie des poudres [Wang2007], même si la grande majorité des développements réalisés concerne le procédé d'électrodéposition.

La littérature concernant l'électrodéposition de revêtements composites à matrice zinc est beaucoup moins abondante que celle concernant les matrices nickel, cobalt ou cuivre. Ceci est peut-être dû au fait que l'obtention de revêtements composites à matrice zinc semble plus délicate à cause de facteurs cinétiques et morphologiques peu favorables à l'addition d'une seconde phase. En effet, la cinétique de croissance du zinc est rapide, en raison notamment d'une cinétique de transfert de charge élevée [Vasilakopoulos2006], en regard de celle du nickel et du cobalt notamment. On peut supposer qu'une cinétique de croissance lente augmenterait la probabilité de piégeage des particules dans la matrice métallique en croissance, d'où une incorporation plus efficace.

#### 2. Influence des paramètres d'élaboration

##### a. Influence de la concentration en particules dans le bain

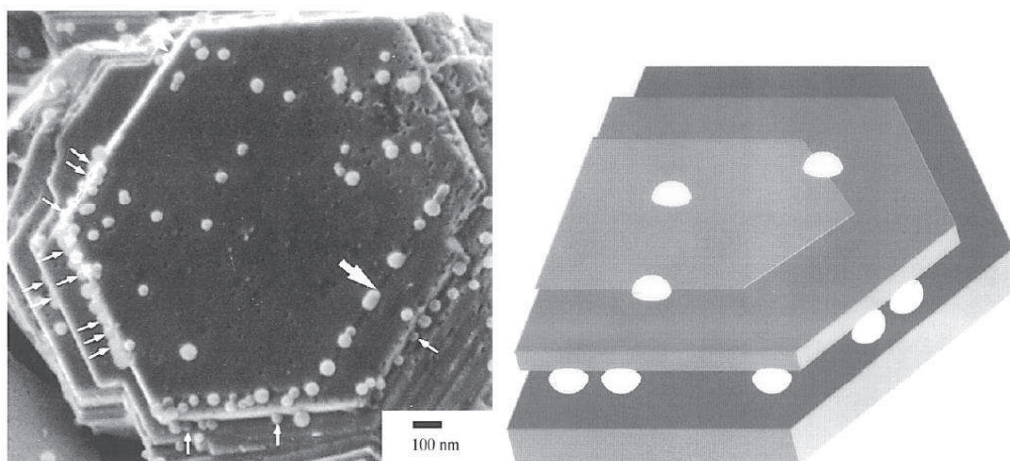
On retrouve la tendance générale d'une augmentation du taux d'incorporation de particules dans la matrice métallique avec la concentration en particules dans le bain, comme cela avait déjà été remarqué pour les autres matrices métalliques. Tuaweri [Tuaweri2006] qui a travaillé avec des particules de  $\text{SiO}_2$  de dimension allant jusqu'à  $2\text{ }\mu\text{m}$  atteint d'ailleurs des teneurs très importantes en chargeant de manière très forte le bain (environ 25% poids pour une concentration de 250 g/L) comme l'indique la figure 1.17. Ainsi pour des particules de taille micrométrique et pour une densité de courant constante, une relation quasi-linéaire a été observée sur une large plage de concentration en particules dans le bain. Ce phénomène est cependant fortement dépendant de la nature des particules et notamment de l'évolution de leur charge de surface pour des milieux fortement concentrés [Tuaweri2006].



**Figure 1.17.** Evolution de la teneur massique de SiO<sub>2</sub> détectée avec la concentration de particules dans le bain (densité de courant 30 A/dm<sup>2</sup> et taille de particules d'environ 2 µm), d'après [Tuaweri2006].

#### b. Morphologie et influence des additifs et surfactants

La morphologie des dépôts de zinc obtenus en bain moyennement acide sans additif est constituée d'un enchevêtrement de plaquettes hexagonales [Kondo1997]. Cette morphologie semble peu propice à l'incorporation de particules. En effet, comme l'avait déjà remarqué Kondo sur des composites Zn-SiO<sub>2</sub> [Kondo2000], les particules auraient tendance à s'adsorber préférentiellement sur les arrêtes des plaquettes hexagonales, comme le montre la figure 1.18.



**Figure 1.18.** Image MEB d'un revêtement Zinc-SiO<sub>2</sub> (50 nm) électrodéposé et mécanisme d'incorporation selon Kondo [Kondo2000].

Selon certains auteurs étudiant la matrice nickel, l'incorporation des particules de morphologie nodulaire serait à la fois inter et intragranulaire [Gyftou2005]. Cette répartition des particules serait fortement dépendante des cinétiques associées aux étapes intermédiaires de germination et de croissance des cristallites. Ce phénomène n'a jamais été observé dans le cas du zinc. L'hypothèse d'une répartition des particules de nature intergranulaire semble plus plausible. Par ailleurs, la

dimension des plaquettes hexagonales de zinc (5 à 10 microns) est relativement importante en regard de la dimension des grains d'autres matrices métalliques : les nodules de nickel à partir de bain de **Watts ou de sulfamate** mesurent de 0,5 à 5 microns. Les cristallites de cobalt présentent généralement des formes hémisphériques de quelques microns (voire de taille submicronique) **[Cui1990]**. Nous pouvons émettre l'hypothèse, dans le cas où les particules semblent se déposer sur les arêtes des cristallites, que des tailles de grains plus fines et donc des densités de joints de grains plus importantes favoriseraient l'incorporation d'un plus grand nombre de particules. Dans une approche plus fondamentale, nous pouvons nous interroger sur l'influence de la nature des joints de grains sur la probabilité d'incorporation des particules, notamment si comme d'après le mécanisme de Guglielmi, une étape d'adsorption est indispensable à ce processus.

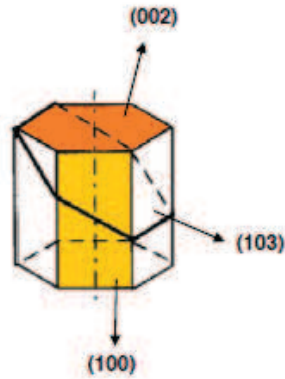
Ainsi, des revêtements de zinc présentant des tailles de grains plus importantes devraient conduire à de plus faibles teneurs en renforts détectées. Afin de favoriser l'insertion de particules dans ce type de revêtements, une modification de la morphologie ou des interactions entre les renforts - bain - cathode semble nécessaire. Plusieurs articles relatent l'utilisation de surfactants et additifs de différentes sortes, les choix se basant sur des concepts purement empiriques.

Par ailleurs, il existe très peu d'études concernant la répartition de la seconde phase dans l'épaisseur du revêtement. Il semble en effet plus difficile de localiser les nanoparticules dans la matrice compte tenu de la complexité du système (matrice zinc très ductile avec particules durcissantes).

Tuaweri utilise des particules de  $\text{SiO}_2$  comme renfort, et a choisi le surfactant N,N-diméthyl dodecylamine ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Ces meilleurs résultats correspondent à une concentration d'environ 2,5 mL/L, suffisante pour induire une modification de la charge de surface et de la mouillabilité des particules **[Tuaweri2006]**.

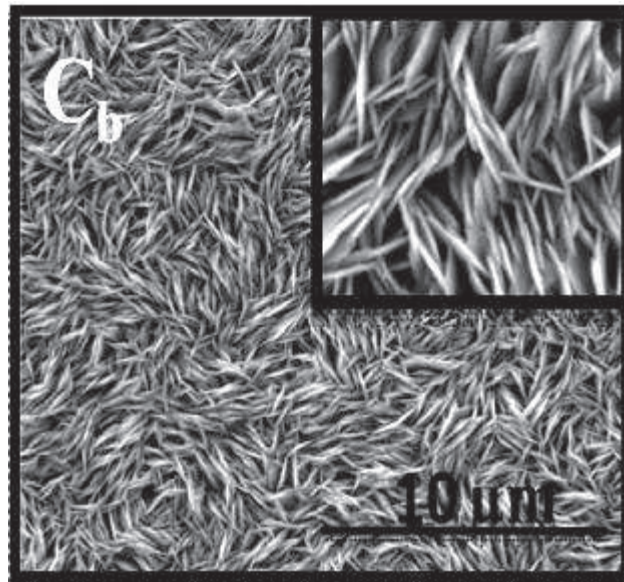
Kammona affirme qu'à pH acide (1,8), le surfactant cationique CTAHS (Cetyl Trimethyl Ammonium Hydrogen Sulfate) permet d'améliorer la codéposition des particules polymériques. Il met en outre en évidence une concentration critique au-delà de laquelle l'adsorption des molécules de surfactant sur la cathode interfère trop sur le processus d'électrodéposition du zinc, et conduit à des dépôts de piètre qualité **[Kammona2009]**.

Xia **[Vasilakopoulos2010, Vathsala2011, Xia2009]** a fait le choix de la gélatine, additif très utilisé dans l'électrodéposition du zinc à partir de solutions acides. Il conclut que la gélatine a un effet stabilisateur des particules et un impact sur la morphologie du dépôt favorisant des plans orientés de manière aléatoire par rapport aux plans parallèles au substrat, comme le plan (002) présenté sur la figure 1.19.



**Figure 1.19.** Quelques plans (hkl) de la maille hexagonale du zinc d'après [Frade2012].

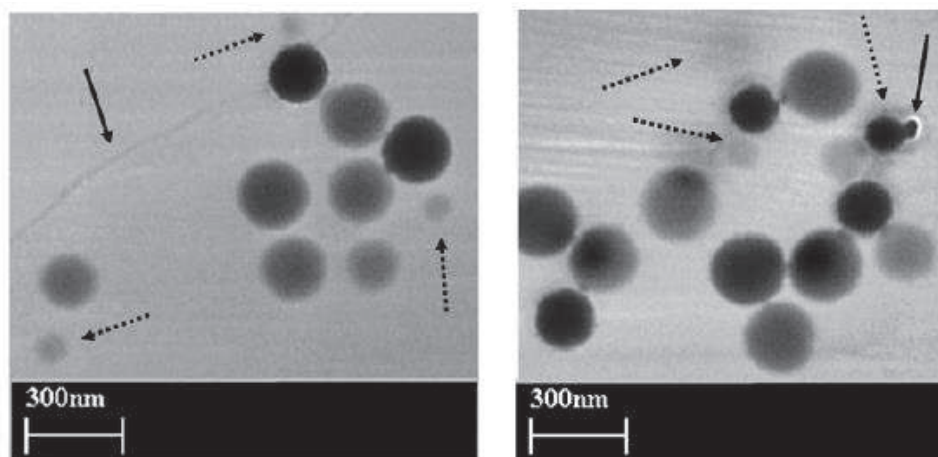
Le surfactant anionique SDS [Praveen kumar2012, Vasilakopoulos2010, Vathsala2011] est très souvent cité dans les articles les plus récents avec une concentration de 0,5 g/L. Praveen mène par exemple une étude comparative entre SDS et CTAB, sur l'incorporation de particules de carbure dans une matrice zinc et constate une incorporation légèrement supérieure de  $B_4C$  en présence de CTAB par rapport au SDS (7 et 5 %pds environ de Bore respectivement) [Praveen kumar2012]. Il note également une action différente sur la morphologie de la couche : alors que le SDS n'a que peu d'effets sur la dynamique de croissance du revêtement, le CTAB favorise quant à lui une orientation préférentielle des plaquettes perpendiculairement au substrat, comme en atteste Ranganatha (fig. 1.20). Une telle morphologie laisse augurer des propriétés fonctionnelles fortement anisotropiques.



**Figure 1.20.** Image MEB d'un revêtement de zinc obtenu en présence de CTAB (0,5 mmol/L, pour une densité de courant de 4 A/dm<sup>2</sup>), d'après [Ranganatha2012].



Une autre voie récemment publiée pour favoriser l'insertion des particules consiste à fonctionnaliser leur surface. Ainsi, il deviendrait possible de moduler la nature de l'interface des particules pour les rendre plus compatibles avec le procédé l'électrodéposition. Khan propose la fonctionnalisation de particules de silice par des groupements -SH et -Cl selon différents traitements chimiques [Khan2011], et il présente des micrographies en coupe transverse convaincantes issues de découpes FIB (fig.1.21).

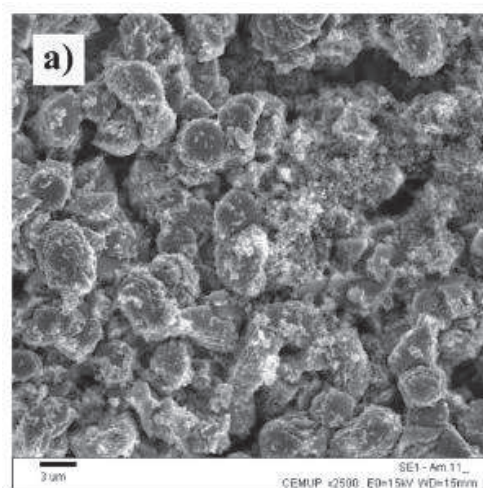


**Figure 1.21.** Images de revêtements après découpe par FIB. Les particules de silice de 235 nm de diamètre ont été fonctionnalisées par des groupes -SH et -Cl après plusieurs étapes de traitements chimiques. Les flèches en pointillé indiquent les particules juste en dessous de la surface, la flèche pleine à gauche indique la limite entre deux joints de grains, celle de droite une particule partiellement dévoilée par l'usinage FIB, d'après [Khan2011].

### c. Influence des courants pulsés

L'équipe de Frade et Gomes a beaucoup travaillé sur l'élaboration par courant pulsé de revêtements de zinc avec des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [Gomes2005] [Fustes2008] [Frade2010] [Frade2011] [Frade2012] en mode pulsé simple et en mode pulsé inverse. L'utilisation combinée des courants pulsés et de surfactants tels que le CTAB leur permet d'obtenir des morphologies maîtrisées et plus diversifiées qu'en courant continu. Une microstructure plus fine peut notamment être obtenue comme en témoigne la figure 1.22.





**Figure 1.22.** Revêtement zinc composite avec morphologie nodulaire obtenue en mode pulsé à partir d'un bain sulfate avec nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et surfactant CTAB (conditions  $\text{pH}=2$   $J_p=125 \text{ mA/cm}^2$   $T_{\text{on}}=4 \text{ ms}$   $T_{\text{off}}=40 \text{ ms}$ ), d'après [Gomes2005].

Malheureusement, Frade et son équipe ne comparent pas leurs revêtements déposés par voie pulsée ou continue si bien qu'il est difficile d'estimer toutes les perspectives d'amélioration des propriétés que l'on est en droit d'attendre de ce nouveau mode de polarisation alterné pour ce qui concerne les revêtements de zinc.

#### d. Influence des particules dans le bain sur l'activité cathodique

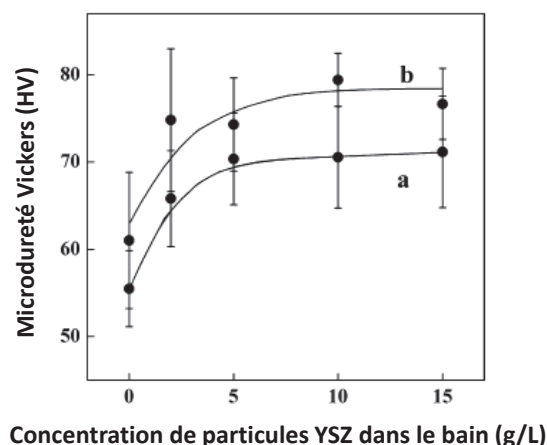
Des résultats et des conclusions contradictoires sont proposés dans la littérature pour ce qui concerne l'influence des particules sur la réduction des ions zinc. En effet, se basant sur des études par voltammétrie cyclique, Praveen [Praveen2008] (nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  à  $5 \text{ g/L}$ ) et Ranganatha (nanoparticules de cérine jusqu'à  $2,5 \text{ g/L}$ ) [Ranganatha2012] affirment que les particules jouent un rôle bloquant au niveau de la cathode et ralentissent ainsi la réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . À l'inverse, Fustes [Fustes2008] constate en présence de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (jusqu'à  $10 \text{ g/L}$ ) une légère augmentation du courant de réduction du zinc qu'il attribuerait pour sa part à des propriétés semi-conductrices des particules, qui augmenteraient lors de leur adsorption à la cathode, la surface exposée. Il s'avère donc que cette partie reste encore controversée et fort dépendante de la nature des particules utilisées.

### 3. Etude des propriétés fonctionnelles

#### a. aspect mécanique

Le zinc est intrinsèquement moins dur que le nickel (d'une gamme de 20 à 200 Vickers pour le zinc et ses alliages, de 90 à 600 Vickers pour le nickel et ses alliages). On attend ainsi pour les revêtements composites à matrice zinc des valeurs de dureté significativement plus faibles que pour les autres

métaux plus conventionnels. De ce fait, l'intérêt d'associer au zinc une seconde phase de renfort prend tout son sens.



**Figure 1.23.** Microdureté Vickers pour le système Zn/YSZ préparé (a) sans gélatine, (b) avec gélatine 2 mg/L d'après [Xia2009].

Pour le zinc comme pour les autres matrices, on retrouve un durcissement important enregistré en fonction de la concentration en particules dans le bain, illustrée par le graphique de Xia à propos du système Zn/YSZ dans la figure 1.23 [Xia2009]. Autre exemple concordant : Praveen mesure des valeurs de microdureté Vickers de 105 HV pour des revêtements composites Zn-TiO<sub>2</sub> (élaborés avec 5 g/L en particules dans le bain) et de 70 HV pour les revêtements de zinc pur [Praveen2008].

### b. Comportement à la corrosion

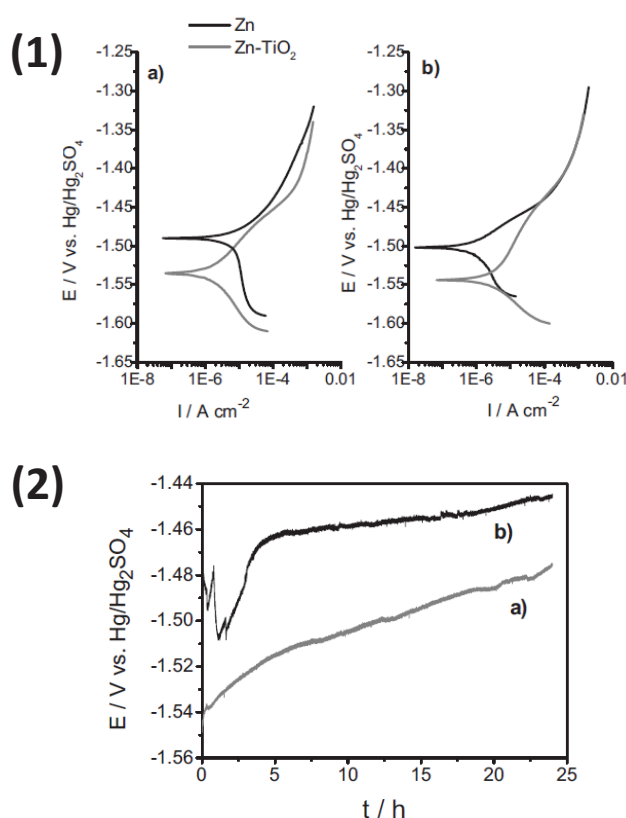
Plusieurs articles sur les revêtements composites à matrice zinc adoptent la structure suivante : après une première partie dédiée à leur élaboration et leur caractérisation, les auteurs traitent du caractère protecteur des films, et de l'influence particulière des particules. Les études se basent sur des courbes de polarisation et de résistance de polarisation en milieu salin, des évolutions de potentiel d'abandon sur de longues durées d'immersion (comme Azizi avec des évolutions jusqu'à 14 jours d'immersion [Azizi2005]) et des mesures d'impédance (pour modéliser les mécanismes de dégradation par des circuits équivalents).

Comme dans le cas des matrices nickel, les essais de vieillissement accéléré de type brouillard salin (BS) sont beaucoup plus rares. Comme pour les autres revêtements à matrice métallique, les variations de comportement d'un revêtement avec particules par rapport à son homologue exempt de renfort sont assez ténues. La plupart des auteurs concluent que les revêtements composites se comportent globalement mieux, mais les interprétations sont diverses d'un article à l'autre. Il n'apparaît pas de tendance marquée quant à l'impact de l'incorporation de particules sur le comportement électrochimique du système composite. Il convient ainsi de considérer chaque

combinaison particules/matrice comme un système d'étude particulier. Pour autant, nous proposons ci-dessous quelques résultats de la littérature que nous jugeons pertinents, et susceptibles d'appuyer nos analyses et interprétations ultérieures.

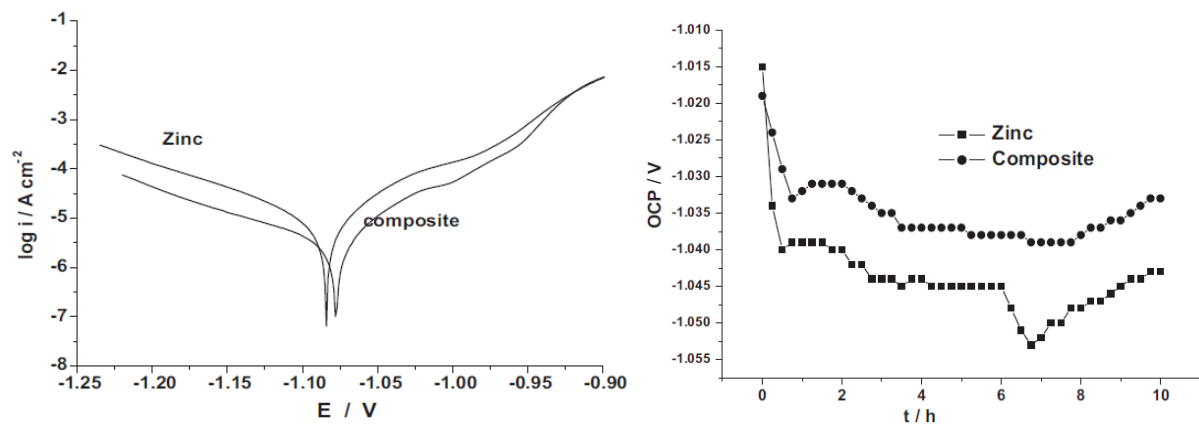
Concernant les valeurs de potentiel de corrosion ou l'évolution du potentiel au cours du temps, les différences sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques millivolts. Quelques articles présentent des valeurs de potentiel de corrosion des composites plus négatives que celles des revêtements de zinc. Ranganatha [Ranganatha2012] présente des courbes de polarisation avec des valeurs de potentiel de corrosion plus négatives (environ **-1,08V/ECS**) pour des dépôts composites Zn/CeO<sub>2</sub> obtenus avec CTAB par rapport à des dépôts de zinc pur (environ **-1,03V/ECS**). Par ailleurs il calcule des valeurs de résistance de polarisation supérieures pour le revêtement contenant des particules. Il attribue ces propriétés d'une part au fait que les particules, réparties de manière plus homogène à la surface du revêtement grâce au surfactant cationique, jouent un rôle « barrière » vis-à-vis du milieu corrosif. Il évoque d'autre part le caractère bénéfique des particules de cérine vis-à-vis de la corrosion sans pour autant proposer de mécanismes.

Frade, s'intéressant à des revêtements Zn/TiO<sub>2</sub> obtenus en courants pulsés inversés, suit l'évolution du potentiel d'abandon du composite en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et il le compare au revêtement de zinc pur [Frade2011]. Il identifie un caractère moins noble du composite, qu'il attribue à une morphologie tourmentée induite par les particules, et qui faciliterait la dissolution du matériau (fig. 1.24).



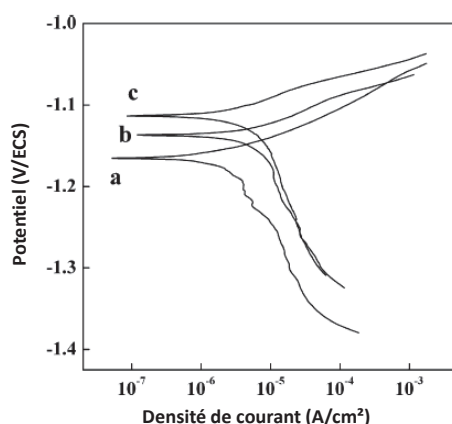
**Figure 1.24.** Essais de polarisation sur Zn et Zn-TiO<sub>2</sub> après 15 min (a) et 24h (b) dans milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1). (2): potentiel d'abandon dans ce même milieu du composite (a) et du revêtement de Zn (b) [Frade2011].

D'autres études, comme celles de Praveen [Praveen2008] et Vlasa [Vlasa2010] relatives au système Zn/TiO<sub>2</sub> ou Vathsala et son équipe [Kanagalasara2012, Vathsala2011] portant sur les dépôts Zn-MoS<sub>2</sub> et Zn-ZrO<sub>2</sub>, affirment que les (nano)particules permettent de diminuer la dissolution du zinc avec notamment des potentiels de corrosion légèrement plus nobles que celui du revêtement de zinc pur, comme le montre la figure 1.25. Ce phénomène serait attribué à l'effet « barrière » des particules inertes qui protègent le revêtement du milieu corrosif. De plus, ces mêmes particules seraient à même de renforcer les produits de corrosion [Hashimoto1994].



**Figure 1.25.** Courbes de Tafel et potentiel d'abandon de revêtements zinc et zinc-ZrO<sub>2</sub> (5 g/L) en milieu NaCl 3,5% [Vathsala2011].

Plus fine est l'analyse de Xia qui étudie l'influence de la teneur en particules insérées dans le revêtement [Xia2009] sur la cinétique électrochimique. Il conclut que plus la teneur en particules dans le bain (et donc dans le revêtement) est importante, plus la courbe de polarisation est déplacée vers des potentiels élevés (de -1,16 à -1,11 V, fig. 1.26).



**Figure 1.26.** Courbes de polarisation des revêtements de zinc pur (a), Zn-YSZ(5g/L) (b) et Zn-YSZ(15g/L) (c) [Xia2009].

Cependant, Vlasa [Vlasa2010] affirme que la distribution volumique des particules est un paramètre critique, s'appuyant sur de moins bons résultats avec un revêtement de Zn-TiO<sub>2</sub> réalisé à 10 g/L, teneur la plus élevée qu'il ait utilisée. Une répartition inhomogène s'accompagnerait d'un comportement moins protecteur d'où l'importance d'obtenir une fine dispersion uniforme des particules [Fontenay2001].

Vasikalopoulos [Vasalakopoulos2010] insiste de son côté sur le rôle de la morphologie du revêtement de zinc, qui semble primordiale dans le comportement à la corrosion. Une texture selon le plan (002) parallèle au substrat serait ainsi synonyme d'une meilleure tenue à la corrosion par comparaison avec d'autres plans moins denses, (110) ou (100). La microstructure du revêtement étant néanmoins largement influencée par un grand nombre de paramètres (bain, hydrodynamique, surfactants...), Vasikalopoulos souligne la difficulté de corréler directement comportement électrochimique et présence de la phase de renfort.

Un article plus récent de Nemes [Nemes2013] étudie l'influence des particules commerciales de CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et de leur mélange. Il ne développe malheureusement pas largement les étapes d'élaboration des revêtements ni leur caractérisation. Tout en soulignant que les effets ne sont pas très marqués et qu'à nouveau l'impact des particules sur la morphologie jouerait un rôle important, il estime que les renforts à base de cérium induiraient une légère amélioration de la tenue à la corrosion, qu'il attribue aux ions Ce<sup>4+</sup> qui favoriseraient une bonne stabilité des produits de corrosion.

Pour conclure, l'incorporation de particules au sein de la matrice zinc aurait donc une influence modérée sur l'amélioration du comportement à la corrosion, les valeurs de potentiel (et courant) de corrosion n'étant que légèrement modifiées. Les résultats et tendance sont parfois contradictoires. Le rôle « barrière » des particules ainsi que leur effet induit sur la morphologie du dépôt et sur l'adhérence des produits de corrosion est le plus souvent évoqué dans les publications.

## Conclusion

L'amélioration des propriétés des revêtements sacrificiels est désormais une nécessité pour allonger la durée de vie des structures en acier, et limiter ainsi l'impact des rejets nocifs dans l'environnement. Parmi les couches sacrificielles, les revêtements base zinc sont incontestablement les plus étudiés dans la littérature. Ces revêtements souffrent néanmoins de piètres propriétés mécaniques, que les chercheurs ont corrigées par un effet d'alliage avec d'autres métaux, le nickel principalement.

Une autre voie prometteuse envisagée récemment s'appuie sur l'étude de revêtements bi-phasés, constitués d'une matrice métallique offrant un caractère électrochimique particulier, lorsque l'autre phase dispersée, le plus souvent céramique, apporte un renfort mécanique. On parle alors de revêtements composites. Si de nombreux travaux traitent de matrices métalliques nobles telles le nickel ou le cuivre, de rares études concernent le zinc, pourtant des plus intéressants pour son caractère sacrificiel par rapport à l'acier, et qui constituera le sujet de ce projet.

Le durcissement induit par les particules relaté dans la littérature est particulièrement encourageant, même si les progrès attendus en termes de durabilité en milieux agressifs sont plus mesurés.

De nombreux articles soulignent l'influence marquée, sur la morphologie de la couche notamment, de la présence des surfactants dans le bain, ainsi que des paramètres liés au procédé : ultrasons et mode de polarisation en particulier (pulsé ou continu).

Plusieurs équipes ont tenté d'optimiser la quantité de particules incorporée lors de l'électrodéposition de la matrice au moyen d'une démarche de simulation du procédé. D'une manière générale, les approches et résultats sont divergents et montrent toute la difficulté de maîtriser l'élaboration du système composite, tant sont nombreux et liés les paramètres de dépôt. Fort de ce constat, nous adopterons plutôt une démarche empirique, reposant notamment sur des paramètres fixés (hydrodynamique et thermique) ainsi qu'une optimisation de la stabilité des particules dans le bain.

Un autre point important soulevé par cette analyse bibliographique est le manque de considération portée par de nombreux auteurs à la caractérisation fine de la phase de renfort au sein du revêtement, (enrichissement, localisation, morphologie, distribution....) préalable pourtant indispensable à la compréhension du phénomène d'insertion. Nous nous efforcerons donc de contribuer à une meilleure appréhension du couple matrice métallique-nanoparticule, au moyen d'une approche originale couplant chimie et microscopie.

Nous nous appliquerons à exploiter au maximum les travaux antérieurs pour discuter nos propres résultats, même s'il paraît important de souligner que chaque revêtement est particulier tant sont nombreux et inter-corrélés les paramètres d'électrodéposition (hydrodynamique, polarisation, nature et complexité du bain...).

## Références

- [Alfantazi1996]** A.M. Alfantazi, U. Erb (1996) Synthesis of nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings. *J Mater Sci Lett* 15(15):1361-1363
- [Amirudin1996]** A. Amirudin, D. Thierry (1996) Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings. *Progress in Organic Coatings* 28(1):59-75
- [Ataee-Esfahani2009]** H. Ataee-Esfahani, M.R. Vaezi, L. Nikzad, B. Yazdani, S.K. Sadrnezhad (2009) Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni-Fe/SiC nanocomposite coatings. *Journal of Alloys and Compounds* 484(1-2):540-544
- [Azizi2005]** M. Azizi, W. Schneider, W. Plieth (2005) Electrolytic co-deposition of silicate and mica particles with zinc. *J Solid State Electrochem* 9(6):429-437
- [Baldwin1993]** K.R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith (1993) The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Corrosion Science* 35(5-8):1267-1272
- [Barceló1994]** G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas (1994) Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths. *Journal of Applied Electrochemistry* 24(12):1249-1255
- [Bazzard1972]** Bazzard (1972) Nickel-chromium alloys by codeposition: Part 2 diffusion heat treatment of codeposition composites. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 50:207
- [Benea2001]** L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Galland (2001) Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings. *Journal of The Electrochemical Society* 148(7):C461-C465
- [Benea2012]** L. Benea, S. Sorcaru, P. Ponthiaux, F. Wenger (2012) Electrosynthesis and performances of cobalt-ceria nanocomposite biocoatings. *Advances in Applied Ceramics* 111(3):134-141
- [Benea2012]** L. Benea, S.F. Sorcaru, P. Ponthiaux, F. Wenger (2012) Electrosynthesis and performances of cobalt-ceria nanocomposite biocoatings. *Advances in Applied Ceramics* 111(3):134-141
- [Berçot2003]** P. Berçot (2003) Dépôts composites par électrolyse: Modélisation. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques (M1622):M1622*. 1621-M1622. 1618

**[Berçot2002]** P. Berçot, E. Pea-Muoz, J. Pagetti (2002) Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: An adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology* 157(2-3):282-289

**[Bielawski2010]** M. Bielawski (2010) Alternative technologies and coatings for electroplated cadmium and hard chromium. *Canadian Aeronautics and Space Journal* 56(3):67-80

**[Bodar2005]** C.W.M. Bodar, M.E.J. Pronk, D.T.H.M. Sijm (2005) The european union risk assessment on zinc and zinc compounds: The process and the facts. *Integrated Environmental Assessment and Management* 1(4):301-319

**[Bose2011]** R. Bose, G.P. Kalaignan (2011) Fortification of Ni-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings prepared by pulse and direct current methods. *Ionics* 17(6):495-501

**[Bozzini1999]** B. Bozzini (1999) Cathode growth stability of electrodeposited metal matrix particulate composites. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 77(4):135-138

**[Bozzini2002]** B. Bozzini, E. Griskonis, A. Fanigliulo, A. Sulcius (2002) Electrodeposition of Zn-Mn alloys in the presence of thiocarbamide. *Surface and Coatings Technology* 154(2-3):294-303

**[Brandes1967]**

Brandes: Electrodeposition of cermets. In: *Mettallurgica*. vol. 76; 1967: 195

**[Celis1977]** J.P. Celis, J.R. Roos (1977) Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating Baths. *Journal of The Electrochemical Society* 124(10):1508-1511

**[Celis1987]** J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens (1987) A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix. *Journal of The Electrochemical Society* 134(6):1402-1408

**[Chen1997]** C. Chen, F. Mansfeld (1997) Corrosion protection of an Al 6092/SiCP metal matrix composite. *Corrosion Science* 39(6):1075-1082

**[Conde2011]** A. Conde, M.A. Arenas, J.J. de Damborenea (2011) Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Science* 53(4):1489-1497

**[Cui1990]** C.Q. Cui, S.P. Jiang, A.C.C. Tseung (1990) Electrodeposition of Cobalt from Aqueous Chloride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 137(11):3418-3423



**[Dedeloudis1999]** C. Dedeloudis, M. Kaisheva, N. Muleshkov, T. Muleshkov, P. Nowak, J. Fransaer, J.-P. Celis (1999) Electrolytic codeposition of submicron silicon carbide with nickel. *Plating and Surface Finishing* 86(8):57-60

**[Erler2003]** F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhäuser (2003) Interface behaviour in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic. *Electrochimica Acta* 48(20–22):3063-3070

**[Felloni1987]** L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi (1987) Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 17(3):574-582

**[Fontenay2001]** F. Fontenay, L.B. Andersen, P. Møller (2001) Electroplating and characterisation of zinc composite coatings. *Galvanische abscheidung und charakterisierung von zink-komposit-schichten* 92(4):928-939

**[Frade2010]** T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira (2010) Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology* 204(21–22):3592-3598

**[Frade2011]** T. Frade, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, D. Alberts, R. Pereiro, B. Fernández (2011) Studies on the Stability of Zn and Zn–TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Prepared by Pulse Reverse Current. *Journal of The Electrochemical Society* 158(3):C63-C70

**[Frade2012]** T. Frade, M.E. Melo Jorge, A. Gomes (2012) Annealed Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposites electrodeposited: Effect of the substrate. *Surface and Coatings Technology* 206(16):3459-3466

**[Fustes2008]** J. Fustes, A. Gomes, M.I. Silva Pereira (2008) Electrodeposition of Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite films—effect of bath composition. *J Solid State Electrochem* 12(11):1435-1443

**[Gabe1994]** D.R. Gabe (1994) Protective layered electrodeposits. *Electrochimica Acta* 39(8–9):1115-1121

**[Garcia2001]** I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis (2001) Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles. *Surface and Coatings Technology* 148(2–3):171-178

**[Giridhar1992]** J. Giridhar, W.J. van Ooij (1992) Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips II: Corrosion, dezincification and sulfidation of the alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* 53(1):35-47

**[Gomes2005]** A. Gomes, M.I. Pereira, M.H. Mendonça, F.M. Costa (2005) Zn–TiO<sub>2</sub> composite films prepared by pulsed electrodeposition. *J Solid State Electrochem* 9(4):190-196

**[Gómez2001]** E. Gómez, X. Alcobe, E. Vallés (2001) Characterisation of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 505(1–2):54-61

**[Graydon1990]** J.W. Graydon, D.W. Kirk (1990) Suspension Electrodeposition of Phosphorus and Copper. *Journal of The Electrochemical Society* 137(7):2061-2066

**[Guglielmi1972]** N. Guglielmi (1972) Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths. *Journal of The Electrochemical Society* 119(8):1009-1012

**[Gyftou2005]** P. Gyftou, M. Stroumbouli, E. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis (2005) Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles. *Electrochimica Acta* 50(23):4544-4550

**[Hashimoto1994]** S. Hashimoto, M. Abe (1994) The characterization of electrodeposited Zn-SiO<sub>2</sub> composites before and after corrosion test. *Corrosion Science* 36(12):2125-2137

**[Hosseini2012]** M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, S. Ashrafpour, R. Najjar (2012) Deposition and corrosion resistance of electroless Ni-PCTFE-P nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 206(22):4546-4552

**[Hovestad1999]** A. Hovestad, R.J.C.H.L. Heesen, L.J.J. Janssen (1999) Electrochemical deposition of zinc-polystyrene composites in the presence of surfactants. *Journal of Applied Electrochemistry* 29(3):331-338

**[Hwang1993]** B.J. Hwang, C.S. Hwang (1993) Mechanism of Codeposition of Silicon Carbide with Electrolytic Cobalt. *Journal of The Electrochemical Society* 140(4):979-984

**[Kammona2009]** O. Kammona, K. Kotti, C. Kiparissides, J.P. Celis, J. Fransaer (2009) Synthesis of polymeric and hybrid nanoparticles for electroplating applications. *Electrochimica Acta* 54(9):2450-2457

**[Kanagalasara2012]** V. Kanagalasara, T. Venkatesha (2012) Studies on electrodeposition of Zn–MoS<sub>2</sub> nanocomposite coatings on mild steel and its properties. *J Solid State Electrochem* 16(3):993-1001

**[Kankoduthavanitham Rajagopalan2013]** S. Kankoduthavanitham Rajagopalan (2013) Characterization of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings as a replacement for electrodeposited Zn and Cd coatings. Thèse de Doctorat - McGill University, Montreal

**[Karbasi2012]** M. Karbasi, N. Yazdian, A. Vahidian (2012) Development of electro-co-deposited Ni–TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 207(0):587-593

**[Karipper1974]** Karipper (1974) Further studies on the mechanism of formation of electrodeposited composite coatings. Transactions of the Institute of Metal Finishing 52:87

**[Khan2011]** T.R. Khan, A. Erbe, M. Auinger, F. Marlow, M. Rohwerder (2011) Electrodeposition of zinc-silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix. Science and Technology of Advanced Materials 12(5):055005

**[Kondo1997]** K. Kondo, T. Murakami, F. Cerwinski, K. Shinohara (1997) AFM study on morphology evolution of zinc electrodeposits. ISIJ International 37(2):140-145

**[Kondo2000]** K. Kondo, A. Ohgishi, Z. Tanaka (2000) Electrodeposition of Zinc - SiO<sub>2</sub> Composite. Journal of The Electrochemical Society 147(7):2611-2613

**[Li2005]** J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao (2005) Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania-nickel nanocomposite coatings. Surface and Coatings Technology 192(2-3):331-335

**[Low2006]** C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh (2006) Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. Surface and Coatings Technology 201(1-2):371-383

**[Malfatti2007]** C.d.F. Malfatti, H. Veit, T. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J. Rodriguês, J.-P. Bonino (2007) The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. Surface and Coatings Technology 201(14):6318-6324

**[Narayan1981]** R. Narayan, B.H. Narayana (1981) Electrodeposited Chromium-Graphite Composite Coatings. Journal of The Electrochemical Society 128(8):1704-1708

**[Nemeş2013]** P. Nemeş, M. Zaharescu, L. Muresan (2013) Initial corrosion behavior of composite coatings obtained by co-electrodeposition of zinc with nanoparticles of Ti and Ce oxides. J Solid State Electrochem 17(2):511-518

**[Panagopoulos2000]** C.N. Panagopoulos, P.E. Agathocleous, V.D. Papachristos, A. Michaelides (2000) Sliding wear behaviour of zinc-iron alloy electrodeposits. Surface and Coatings Technology 123(1):62-71

**[Panagopoulos2005]** C.N. Panagopoulos, K.G. Georgarakis, S. Petroutzakou (2005) Sliding wear behaviour of zinc-cobalt alloy electrodeposits. Journal of Materials Processing Technology 160(2):234-244

**[Peng2006]** X. Peng, Y. Zhang, J. Zhao, F. Wang (2006) Electrochemical corrosion performance in 3.5% NaCl of the electrodeposited nanocrystalline Ni films with and without dispersions of Cr nanoparticles. *Electrochimica Acta* 51(23):4922-4927

**[Praveen2008]** B.M. Praveen, T.V. Venkatesha (2008) Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Applied Surface Science* 254(8):2418-2424

**[Praveen kumar2012]** C.M. Praveen kumar, T.V. Venkatesha, K.G. Chandrappa (2012) Effect of surfactants on co-deposition of B<sub>4</sub>C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology* 206(8–9):2249-2257

**[Prince1928]** F.a. Prince (1928) *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 54:315

**[Qu2006]** N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan (2006) Fabrication of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite by electrodeposition. *Scripta Materialia* 54(7):1421-1425

**[Ranganatha2012]** S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, M.K.P. kumar (2012) Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 208(0):64-72

**[Rodriguez-Torres1999]** I. Rodriguez-Torres, G. Valentin, F. Lapique (1999) Electrodeposition of zinc–nickel alloys from ammonia-containing baths. *Journal of Applied Electrochemistry* 29(9):1035-1044

**[Saifullin1970]** Saifullin (1970) Calculation of the composition of composite electrochemical coatings (CEC) and suspensions for their production. *Journal of applied Electrochemistry USSR* 43:1274

**[Sarret2006]** M. Sarret, C. Müller, A. Amell (2006) Electroless NiP micro-and nano-composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 201(1):389-395

**[Schneider2008]** S. Schneider (2008) Zinc plating. *Plating and Surface Finishing* 95(11):43-44

**[Sen2010]** R. Sen, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das (2010) Effect of surfactant on the co-electrodeposition of the nano-sized ceria particle in the nickel matrix. *Journal of Alloys and Compounds* 489(2):650-658

**[Sen2012]** R. Sen, S. Das, K. Das (2012) Synthesis and Properties of Pulse Electrodeposited Ni-CeO<sub>2</sub> Nanocomposite. *Metall and Mat Trans A* 43(10):3809-3823

- [Sen2010]** R. Sen, A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das (2010) Synthesis and Characterization of Pulse Co-Electrodeposited Nickel/Ceria Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10(8):4998-5003
- [Shi2005]** L. Shi, C.F. Sun, F. Zhou, W.M. Liu (2005) Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Materials Science and Engineering: A* 397(1-2):190-194
- [Shirani2012]** A. Shirani, M. Momenzadeh, S. Sanjabi (2012) Surfactant effect on electrochemical behavior of Co-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 206(11-12):2870-2876
- [Sizelove1991]** R. Sizelove (1991) Developments in alkaline zinc-nickel alloy plating. *Plating and Surface Finishing* 78(3):26-30
- [Sørensen2009]** P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell (2009) Anticorrosive coatings: a review. *J Coat Technol Res* 6(2):135-176
- [Susan1997]** D.F. Susan, K. Barmak, A.R. Marder (1997) Electrodeposited NiAl particle composite coatings. *Thin Solid Films* 307(1-2):133-140
- [Suzuki1987]** Y. Suzuki, O. Asai (1987) Adsorption-Codeposition Process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles onto Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersion Films. *Journal of The Electrochemical Society* 134(8):1905-1910
- [Sylla2003]** D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gadouleau, P. Refait (2003) Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions. *Thin Solid Films* 424(2):171-178
- [Sylla2005]** D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus, P. Refait (2005) Electrodeposition of Zn-Mn alloys in acidic and alkaline baths. Influence of additives on the morphological and structural properties. *Journal of Applied Electrochemistry* 35(11):1133-1139
- [Sylla2005]** D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, P. Refait (2005) Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel using an alkaline pyrophosphate-based electrolytic bath. *Surface and Coatings Technology* 200(7):2137-2145
- [Thiemig2008]** D. Thiemig, A. Bund (2008) Characterization of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 202(13):2976-2984
- [Tuaweri2006]** T.J. Tuaweri, G.D. Wilcox (2006) Behaviour of Zn-SiO<sub>2</sub> electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine. *Surface and Coatings Technology* 200(20-21):5921-5930

- [Vaezi2008]** M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, L. Nikzad (2008) Electrodeposition of Ni–SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 315(1–3):176-182
- [Valdes1987]** J.L. Valdes (1987) Electrodeposition of Colloidal Particles. *Journal of The Electrochemical Society* 134(4):223C-225C
- [Vasilakopoulos2010]** D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian (2010) Electrochemical codeposition of PMMA particles with zinc. *Surface and Coatings Technology* 205(1):110-117
- [Vasilakopoulos2006]** D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis (2006) Texture and morphology of pulse plated zinc electrodeposits. *J Mater Sci* 41(10):2869-2875
- [Vathsala2011]** K. Vathsala, T.V. Venkatesha (2011) Zn–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science* 257(21):8929-8936
- [Vereecken2000]** P.M. Vereecken, I. Shao, P.C. Searson (2000) Particle Codeposition in Nanocomposite Films. *Journal of The Electrochemical Society* 147(7):2572-2575
- [Vidrine2001]** A.B. Vidrine, E.J. Podlaha (2001) Composite Electrodeposition of Ultrafine  $\gamma$ -Alumina Particles in Nickel Matrices; Part I: Citrate and chloride electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry* 31(4):461-468
- [Vlasa2010]** A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L. Muresan (2010) Electrodeposited Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior. *Journal of Applied Electrochemistry* 40(8):1519-1527
- [Wang2007]** Q. Wang, M.Q. Xue (2007) Preparation and properties of nano-CeO<sub>2</sub>/Zn composite material. *Corrosion Science and Protection Technology* 19(3):171-173
- [Wang2003]** S.-C. Wang, W.-C.J. Wei (2003) Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. *Materials Chemistry and Physics* 78(3):574-580
- [Webb1994]** P.R. Webb, N.L. Robertson (1994) Electrolytic Codeposition of Ni -  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society* 141(3):669-673
- [Whithers1962]** Whithers (1962) Electrodepositing cermets. *Prod. Fin.* 26:62
- [Williams1964]** Williams (1964) Electrodeposited composite coatings, *Transactions of The Institute of Metal Finishing.* 42:182

**[Winand2010]** R. Winand, in: Modern Electroplating, John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 285-307.

**[Wünsche2004]** F. Wünsche, A. Bund, W. Plieth (2004) Investigations on the electrochemical preparation of gold-nanoparticle composites. J Solid State Electrochem 8(3):209-213

**[Xia2009]** X. Xia, I. Zhitomirsky, J.R. McDermid (2009) Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings. Journal of Materials Processing Technology 209(5):2632-2640

**[Xu2008]** R. Xu, J. Wang, L. He, Z. Guo (2008) Study on the characteristics of Ni-W-P composite coatings containing nano-SiO<sub>2</sub> and nano-CeO<sub>2</sub> particles. Surface and Coatings Technology 202(8):1574-1579

**[Xue2006]** Y.-J. Xue, X.-Z. Jia, Y.-W. Zhou, W. Ma, J.-S. Li (2006) Tribological performance of Ni-CeO<sub>2</sub> composite coatings by electrodeposition. Surface and Coatings Technology 200(20-21):5677-5681

**[Xue2010]** Y.-J. Xue, H.-B. Liu, M.-M. Lan, J.-S. Li, H. Li (2010) Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating. Surface and Coatings Technology 204(21-22):3539-3545

**[Yang2002]** C.Q. Yang, Y.C. Zhou, Z.L. Long (2002) Electrodeposition and physico-chemical properties of Zn-Fe alloy coatings from sulfate solution. J Mater Sci Lett 21(21):1677-1680

## **Chapitre II**

# **Méthodologie et caractérisation**



## SOMMAIRE CHAPITRE II

I. Le procédé d'électrodéposition .....	61 -
1. Le dispositif expérimental .....	61 -
a. Cellule électrochimique et composition chimique du bain .....	61 -
b. Nature des électrodes et gamme de préparation de surface .....	63 -
2. Procédés d'élaboration .....	65 -
II. Mesure de taille et charge des particules .....	69 -
1. L'appareil et son fonctionnement .....	69 -
2. Protocole .....	71 -
III. Techniques de caractérisation des revêtements .....	72 -
1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique par spectroscopie de dispersion en énergie des photons X (EDS).....	72 -
2. La diffraction des rayons X (DRX) .....	72 -
3. Spectrométrie de décharge luminescente radiofréquence (SDL ou RF GD-OES Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) .....	73 -
4. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry) ...	73 -
5. Microscopie Electronique à Transmission.....	74 -
a. Ultramicrotomie .....	74 -
b. Sonde ionique focalisée (FIB : Focused Ion Beam).....	74 -
IV. Techniques de caractérisation des propriétés des revêtements.....	76 -
1. Propriétés mécaniques.....	76 -
2. Comportement électrochimique et corrosion .....	76 -
a. Immersion 96 h et résistances de polarisation.....	77 -
b. Courbes potentiodynamiques .....	77 -
c. Brouillard salin .....	78 -
Références.....	79 -

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthodologie choisie pour étudier la stabilité des particules dans le bain, élaborer les revêtements en courant continu ou pulsé ainsi que les moyens mis en œuvre pour les caractériser. La cellule utilisée pour les dépôts, le bain d'électrodéposition retenu ainsi que les procédés électrochimiques employés seront décrits dans une première partie. La seconde partie est ensuite dédiée aux mesures de charge et de taille des nanoparticules de cérine. Enfin, les dernières parties seront consacrées aux techniques mises en œuvre pour caractériser les revêtements sur le plan microstructural (épaisseur, morphologie, distribution...) et fonctionnel : propriétés mécaniques et électrochimiques principalement.

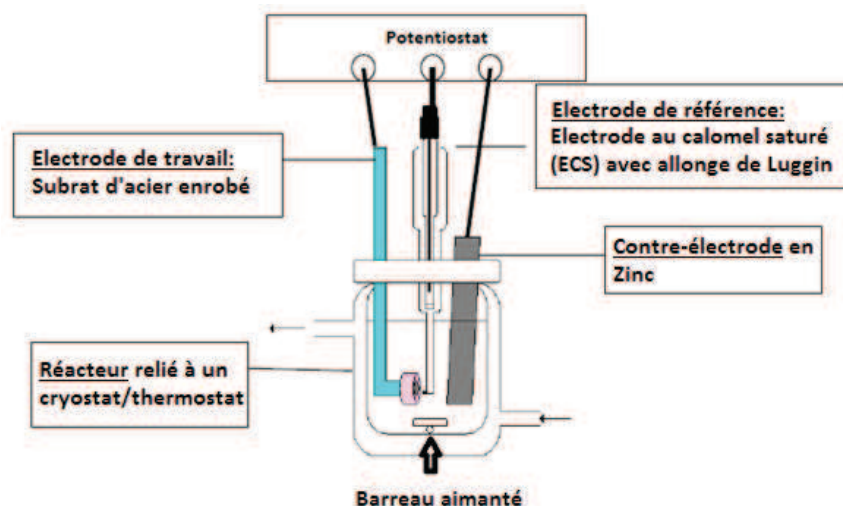
## **I. Le procédé d'électrodéposition**

### **1. Le dispositif expérimental**

#### **a. Cellule électrochimique et composition chimique du bain**

Une description du montage d'électrodéposition est présentée sur la figure 2.1. L'ensemble est constitué d'une part d'une cellule en verre pyrex double paroi (d'une contenance maximale de 500 mL) reliée à un thermocryostat, et d'autre part d'un couvercle sur lequel sont fixées les électrodes. Ces électrodes sont reliées à un potentiostat de type VSP Biologic<sup>®</sup>, les distances entre électrodes pouvant être modulées. Grâce à la cellule thermostatée, la température de travail est maintenue constante à 30°C pendant toute la durée d'élaboration des dépôts.

Le couvercle est doté d'un système de fixation étudié pour permettre de contrôler de manière précise la distance entre les différentes électrodes : la distance entre l'électrode de travail et la contre électrode en zinc est ainsi fixée à 40 mm alors que celle entre l'électrode de travail et l'allonge de Luggin contenant l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) est quant à elle maintenue à 4 mm.



**Figure 2.1.** Schéma du dispositif expérimental utilisé.

Le bain d'électrodéposition a été choisi dans le but de simplifier au maximum la compréhension des différents phénomènes et mécanismes se produisant à l'interface substrat-électrolyte. Une étude préliminaire a été menée afin de déterminer les conditions optimales en termes de composition du bain (nature et concentration des sels métalliques), de paramètres physiques comme la température, l'agitation et de l'ajout des surfactants conduisant aux revêtements nanocomposites les plus homogènes. Le choix s'est porté sur l'utilisation d'un bain à base de chlorure d'ammonium, bain déjà utilisé lors de l'électrodéposition du zinc et zinc-nickel [Benballa2000, Müller2001, Müller2003]. Ce bain présente l'avantage d'être versatile en ce sens qu'il peut opérer en milieu acide comme en milieu alcalin, les cations zinc étant complexés par l'ammoniac sous forme de complexes  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$  [Rodriguez-Torres1999] pour des pH supérieurs à 8. La composition du bain retenue dans notre étude est décrite dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1.** Composition du bain d'électrodéposition.

Constituants	Concentration massique (g/L)	Concentration molaire (mol/L)
$\text{ZnCl}_2$	63	0,45
$\text{NH}_4\text{Cl}$	40	1,5
SDS (surfactant anionique)	0,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Nanoparticules de $\text{CeO}_2$	0-25	(0-0,14)

Les paramètres physiques sélectionnés sont présentés dans le tableau 2.2.

**Tableau 2.2.** Paramètres physiques choisis pour l'électrodéposition des revêtements.

Température	30°C
Agitation	Barreau aimanté (40x8mm) – 300 rpm
pH	4 ou 9
Volume	350 mL

Les réactifs chimiques utilisés dans les bains sont de grande pureté (Aldrich®). Les nanoparticules de cérine CeO<sub>2</sub>, d'origine commerciale, ont été utilisées et sont caractérisées, selon les spécifications du fournisseur, par des tailles inférieures à 25 nm. La concentration en particules est comprise entre 0 et 25 g/L. Cette valeur limite a été fixée afin de limiter les modifications d'apparence des dépôts aux plus fortes teneurs en particules et qui seraient liées à une incorporation d'hydroxyde de zinc (mise en évidence par la présence de taches noires à la surface du revêtement) lors de la croissance du film.

Les surfactants sont classiquement utilisés dans les procédés d'électrodéposition de composites à matrice métallique, et les plus utilisées sont le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS) et le bromure de cétyle triméthylammonium (CTAB) [Amell2010] qui sont respectivement des surfactants anionique et cationique. La force ionique élevée des bains d'électrodéposition induit une contraction de la double couche électrique au voisinage des particules d'oxyde, limitant les forces de répulsion entre particules. L'ajout des surfactants a pour objectif principal de modifier la charge de surface des particules suite à l'adsorption du surfactant permettant ainsi de stabiliser les particules en suspension. Cependant la littérature est très controversée concernant la nature des surfactants et des effets obtenus. Ainsi nous avons réalisé une étude préliminaire consistant à étudier l'influence de ces deux surfactants sur la stabilité des particules par l'intermédiaire de mesures de charge de surface et sur la morphologie des revêtements obtenus en courant continu.

#### b. Nature des électrodes et gamme de préparation de surface

Le substrat choisi est un acier faiblement allié 35CrMo4 fourni par la société Weber dont la composition chimique est résumée dans le tableau 2.3.

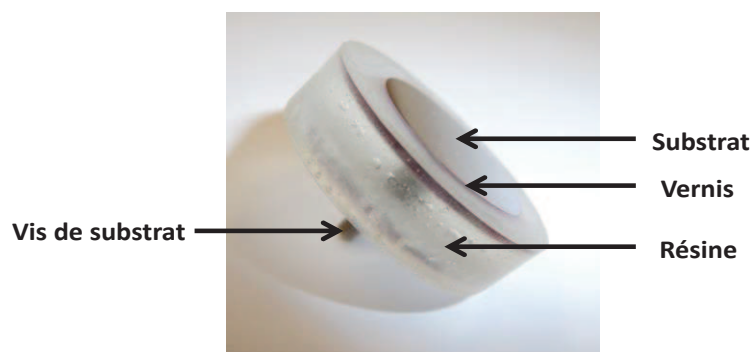
**Tableau 2.3.** Composition en % massique du substrat 35CrMo4 obtenue par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL).

Element	C	Cr	Mn	Mo	Fe
( %poids)	0.38	0.95	0.65	0.14	Compl.

Le barreau, de diamètre 20 mm est coupé à la microtronceuse Struers Secotom en petits cylindres de 2,5 mm d'épaisseur.

Les substrats sont ensuite enrobés dans une résine transparente de type epoxy (MECAPREX MA2 et son durcisseur) ayant une bonne adhérence avec le métal (faible retrait). La figure 2.2 présente une photo descriptive des échantillons après découpe et enrobage. Afin d'assurer une bonne étanchéité au niveau de l'interface résine/échantillon, deux couches de vernis Lacomit sont appliquées sur la face cylindrique des pions en acier avant la phase d'enrobage.

Préalablement au dépôt, l'échantillon est poli mécaniquement avec des papiers abrasifs au carbure de silicium (granulométrie de 180 à 4000). L'échantillon est ensuite rincé à l'eau permutée puis à l'éthanol, et séché.

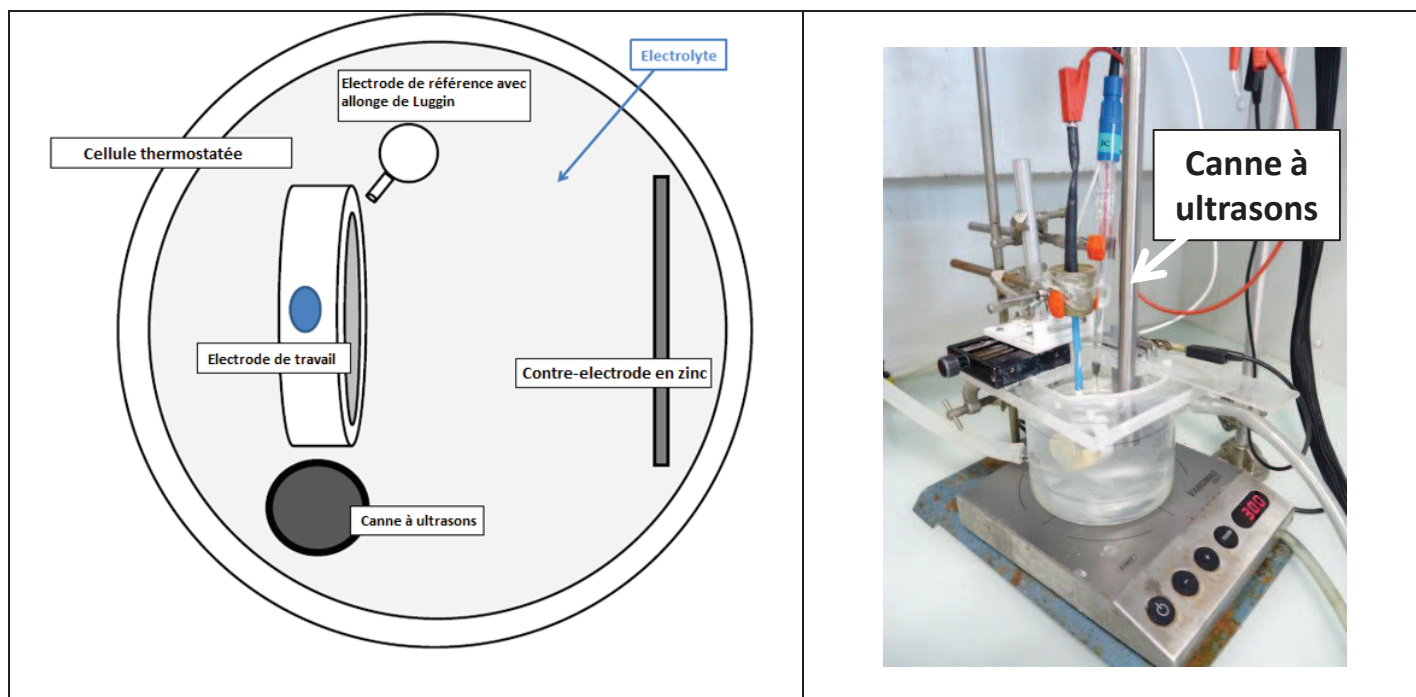


**Figure 2.2.** Echantillon enrobé utilisé pour les dépôts.

La surface disponible pour l'électrodéposition est de  $3,14 \text{ cm}^2$ . Préalablement à toute expérience, la résistance de l'échantillon monté sur la canne d'électrodéposition est mesurée, ce qui permet de vérifier la qualité du contact électrique de l'échantillon avec la canne. La résistance doit être inférieure à  $0,3 \Omega$ .

La contre-électrode est une électrode de zinc de haute pureté (>99%) fournie par la société Goodfellow, de dimension  $30 \times 100 \text{ mm}$ . Elle permet de régénérer le bain en zinc même si la quantité de zinc utilisée lors d'un dépôt est relativement faible. Avant d'être immergée dans la solution et avant chaque dépôt, la contre-électrode est polie avec un papier SiC de granulométrie 1000 puis rincée à l'éthanol. En effet, après chaque dépôt, on observe à la surface de la contre-électrode la présence d'un léger ternissement sur lequel peuvent s'adsorber quelques nanoparticules. Afin d'assurer la reproductibilité de nos essais, il est primordial de bien maîtriser la gamme de préparation de surface des électrodes utilisées.

Pour obtenir des revêtements composites avec une répartition relativement homogène des nanoparticules, une sonification avant et pendant le procédé d'électrodéposition peut être conduite. Le sonificateur employé est un Qsonica700 avec une fréquence « output » de 20 kHz et une allonge en alliage de titane. Une étude préliminaire a été menée afin d'évaluer les paramètres de sonification, puissance, durée, conduisant à une dispersion efficace. Des mesures de taille moyenne des agglomérats dans des milieux dilués, adaptés au Zetasizer NanoZS, révèlent que l'effet bénéfique de la sonification réside dans une réduction de la taille des agglomérats par effet de cisaillement. Cet effet s'estompe rapidement dès l'arrêt des ultrasons. Nous avons donc choisi d'appliquer les ultrasons tout au long de l'électrodéposition. Une amplitude de 35 (puissance de  $41 \text{ W cm}^{-2}$  sous une fréquence de 20 kHz) a ainsi été appliquée pour tous les dépôts. Le positionnement de la canne à ultrasons dans le montage est présenté en figure 2.3.



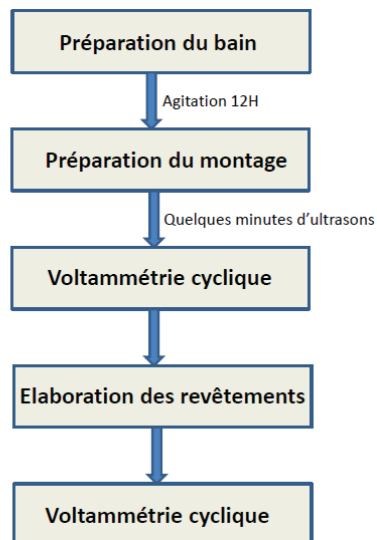
**Figure 2.3.** Positionnement de la canne à ultrasons : schéma avec vue de dessus (gauche) – photo (droite).

## 2. Procédés d'élaboration

Les dépôts sont réalisés en mode galvanostatique à partir d'un potentiostat VSP de marque Biologic<sup>®</sup> équipé d'un booster de courant permettant d'appliquer des courants maximum de 10A.

Le bain d'électrodéposition est préparé la veille de la réalisation des dépôts. Les flacons contenant les solutions sont maintenus en agitation toute la nuit pour assurer une bonne homogénéisation des nanoparticules et du surfactant soluble dans le bain. La plupart des dépôts sont réalisés avec ultrasons. Les ultrasons sont appliqués une dizaine de minutes dans le bain avant son utilisation afin de réduire la dimension des agglomérats. Un volume de solution de 350 mL est ensuite introduit dans la cellule d'électrodéposition.

Avant l'élaboration des dépôts, un essai de voltamétrie cyclique est réalisé afin de s'assurer de la reproductibilité des essais et de visualiser des éventuelles modifications du milieu lors de l'élaboration des revêtements (la sonification est interrompue pendant la durée des essais de voltamétrie cyclique). La voltamétrie cyclique consiste en un balayage de potentiel à 20 mV/s depuis le potentiel initial de -0,8 V/ECS jusqu'à -1,75 V/ECS suivi d'un balayage jusqu'au potentiel initial. Une voltamétrie est également réalisée après le dépôt afin de s'assurer que le bain n'a pas été modifié. La figure 2.4 résume la démarche expérimentale entreprise au cours de cette étude pour décrire les réactions électrochimiques se produisant à l'interface métal/électrolyte.

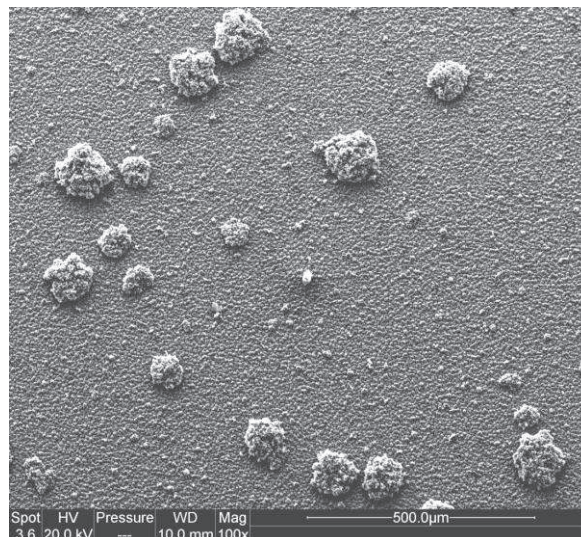


**Figure 2.4.** Démarche expérimentale entreprise lors de l'élaboration des dépôts.

Les dépôts sont réalisés par courant imposé en mode continu ou pulsé simple.

En mode courant continu, une étude préliminaire a été réalisée pour choisir une densité de courant optimale. Ainsi, des densités de courant variant de 5 à 100 mA/cm<sup>2</sup> ont été appliquées.

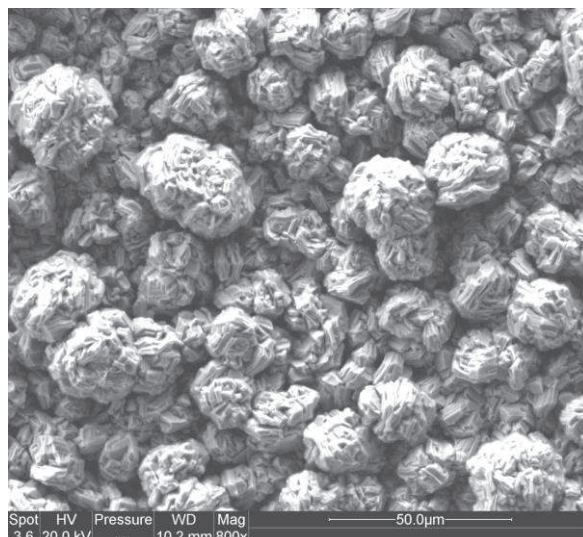
L'utilisation de densités de courant faibles, comme 5 ou 20 mA/cm<sup>2</sup> entraîne l'apparition, en bain basique, d'hydroxyde de zinc, notamment à concentration en particules élevées dans le bain comme présenté dans la figure 2.5.



**Figure 2.5.** Image MEB du revêtement Zn/CeO<sub>2</sub> préparé à 25 g/L à J=20 mA/cm<sup>2</sup>. On distingue en surface les agrégats d'hydroxydes de zinc qui apparaissent sous forme de tâches noires.

Par ailleurs, les fortes densités de courant favorisent quant à elles la réduction de l'hydrogène et donnent lieu à des revêtements pulvérulents (figure 2.6).





**Figure 2.6.** Image MEB de revêtement pulvérulent de zinc obtenu à  $J=80\text{mA/cm}^2$ .

Finalement, la densité de courant intermédiaire de  $30\text{ mA/cm}^2$  a été retenue, constituant un bon compromis. Cette valeur de densité de courant correspond en outre à la gamme  $[10 - 50\text{ mA/cm}^2]$  généralement admise dans la littérature pour l'élaboration des revêtements composites à matrice zinc. Tuaweri par exemple, explore des densités de courant de  $5$  à  $30\text{ mA/cm}^2$  et retient cette dernière pour évaluer l'influence d'autres paramètres sur la codéposition [Tuaweri2006].

L'épaisseur des dépôts a été fixée à environ  $10\text{ }\mu\text{m}$ , correspondant aux épaisseurs classiquement utilisées pour la protection des structures en acier. Le temps de dépôt a été estimé à l'aide de la loi de Faraday, puis corrigé à partir du rendement faradique déduit des mesures gravimétriques. En effet, il a été remarqué que les rendements d'électrodéposition sont influencés par la concentration de particules dans le bain. Ce point sera détaillé dans le chapitre 4.

Les temps de dépôts sont obtenus à partir de la formule suivante:

$$t = \frac{(e * F * \rho * n)}{(M * J * R)} \quad (2.1)$$

avec  $e$  l'épaisseur désirée en cm

$F$  la constante de Faraday ( $96500\text{ C.mol}^{-1}$ )

$\rho$  la masse volumique du zinc ( $7,14\text{ g/cm}^3$ )

$n$  le nombre d'électrons échangés

$M$  la masse molaire du zinc ( $65,39\text{ g.mol}^{-1}$ )

$J$  la densité de courant (en  $\text{A.cm}^{-2}$ )

et  $R$  le rendement

Dans le cas d'un dépôt réalisé en bain exempt de particules, le rendement avoisine 85% pour des densités de courant inférieures à  $50\text{ mA/cm}^2$ . Le temps de dépôt pour aboutir à l'épaisseur souhaitée est ainsi d'environ 11 min.

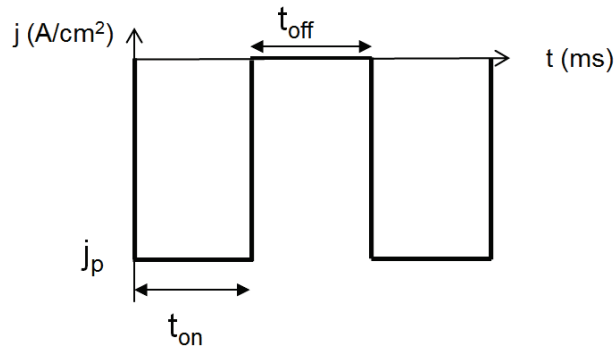
Lors de l'élaboration d'un dépôt, le potentiel est suivi au cours du temps, ceci afin de contrôler le procédé et de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Plusieurs dépôts sont réalisés selon les



mêmes conditions, et leur morphologie contrôlée. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau, puis immergé dans un bécher d'éthanol pendant une minute, et séché.

Les courants pulsés se sont largement développés ces dernières années dans les procédés d'électrodéposition pour améliorer les propriétés des revêtements métalliques [Bercot1994, Chandrasekar2008]. La technique par courant pulsé a été utilisée dans cette étude afin de modifier la morphologie des revêtements de zinc. Les dépôts seront réalisés en pulse simple (sp) comme décrit en figure 2.7. Les principaux paramètres sont la densité de courant du pulse ( $j_p$ ), la durée du pulse ( $t_{on}$ ) et le temps de repos ( $t_{off}$ ). Différentes valeurs de densité de courant de pulse (de 500 à 1500 mA/cm<sup>2</sup>) ainsi que des temps de pulse et de repos ( $T_{on}$  et  $T_{off}$ ) de l'ordre de la ms (2 à 50 ms) ont été choisis. Les rapports cycliques  $\theta$  ( $\theta = \frac{t_{on}}{t_{on}+t_{off}}$ ) sont ainsi compris entre 3 et 50 %, ils sont présentés dans le chapitre 6.

Les densités de courant moyennes sont obtenues en multipliant la densité de courant du pulse  $j_p$  par la valeur du rapport cyclique  $\theta$  :  $j_m = j_p \cdot \theta$ .



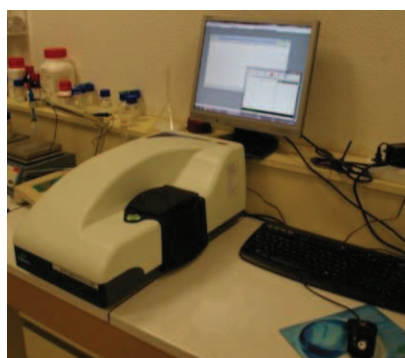
**Figure 2.7.** Schéma simplifié du régime pulsé simple.

## II. Mesure de taille et charge des particules

### 1. L'appareil et son fonctionnement

Dans le cadre de notre étude sur la taille et la charge des particules (associée à la notion de potentiel zêta qui sera développée dans le chapitre 3), nous avons utilisé un Zetasizer nano ZS de la société MALVERN<sup>®</sup> présenté en figure 2.8. L'analyse a été conduite à l'IC2MP (ESIP - Université de Poitiers) sous la responsabilité de Philippe Ayrault. Cet instrument nous a permis la mesure de deux grandeurs physiques :

- la taille des particules
- le potentiel zêta

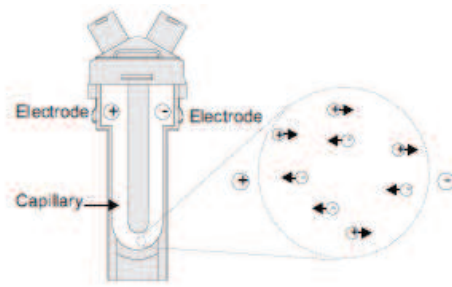


**Figure 2.8.** Zetasizer NanoZS de Malvern<sup>®</sup> (IC2MP<sup>1</sup>, Université de Poitiers).

L'appareil NanoZS permet de mesurer des tailles de particules de 0,6 nm à 8,9  $\mu\text{m}$ , compatibles avec nos nanoparticules. Par ailleurs, la gamme de conductivité conseillée pour les solutions à tester est limitée à 5  $\text{mS.cm}^{-1}$ . Travaillant avec des bains de conductivité élevée (voisine voire supérieure à 200  $\text{mS.cm}^{-1}$ ), différents facteurs de dilution ont été examinés et un facteur de dilution de 1/100<sup>ème</sup> permettrait d'obtenir une relative fiabilité des mesures.

La technique utilisée par l'appareil pour déterminer le potentiel zêta est l'électrophorèse suivie par effet Doppler. Un champ électrique est appliqué entre deux électrodes dans une cellule fermée (en « u ») avec un solvant conducteur. Du fait du champ électrique, les particules chargées sont attirées par l'électrode de charge opposée en quelques microsecondes (figure 2.9).

<sup>1</sup>: IC2MP : Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR CNRS 7285.



**Figure 2.9.** Schéma de la cellule de mesure de potentiel zêta d'une contenance de 0,75 mL (d'après Malvern®).

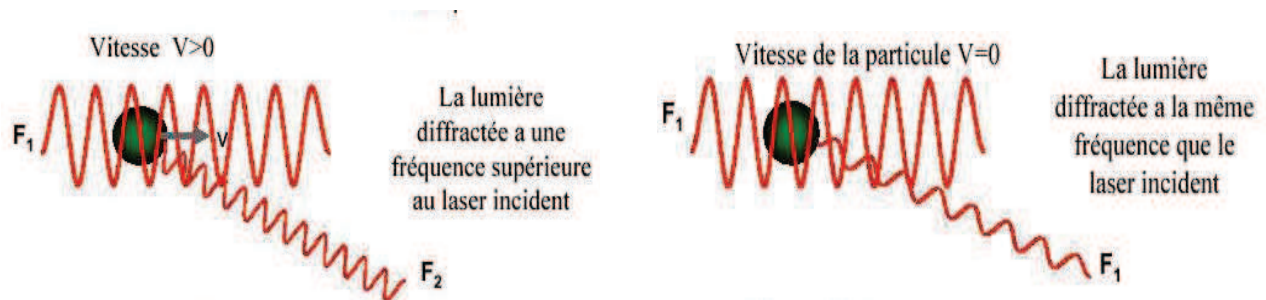
La mobilité des particules sous l'influence du champ électrique permet d'accéder au potentiel zêta qui lui est relié par l'équation de Henry :

$$U_e = \frac{2 * \epsilon * \zeta * f(k\alpha)}{3\eta} \quad (2.2)$$

(avec  $U_e$  mobilité électrophorétique;  $\epsilon$  constante diélectrique;  $f(k\alpha)$  la fonction de Henry et  $\eta$  la viscosité)

À noter qu'afin d'éviter la polarisation des électrodes et donc leur dégradation, le champ électrique est périodiquement alterné.

La technique de détection repose sur la diffusion de la lumière d'un laser par les particules dispersées dans la cellule chaque fois qu'elles franchissent une frange d'interférence. Cette onde diffusée présente un décalage en fréquence (et phase) qui est fonction de la vitesse des particules (figure 2.10). Ce décalage de fréquence, évalué par un système d'interférométrie, donne accès au signe et à la valeur du potentiel zêta.



**Figure 2.10.** Représentation schématique de la diffusion de la lumière par les particules en suspension en fonction de leur vitesse.

En ce qui concerne le mode mesure de taille, la technique repose sur la diffusion dynamique de la lumière. Le laser est envoyé à travers une cellule classique de spectroscopie d'une contenance de 2 à 3 mL (différente de celle utilisée en zétamétrie) dont la diffusion est influencée par le mouvement brownien des particules, et permet de remonter à leur taille.

## 2. Protocole

D'un point de vue pratique, les mesures étant rendues délicates lorsque la turbidité de la solution analysée est trop importante, nous nous sommes limités à une concentration en nanoparticules dans l'étude à 10 mg/L. Ces teneurs sont obtenues par dilution d'une solution « mère » à 1 g/L en nanoparticules maintenue en agitation pendant plusieurs heures.

Chaque bain correspond à une solution préparée dans un flacon de 25 mL à laquelle sont ajoutées les nanoparticules diluées à partir de la solution « mère ». Quelques millilitres sont ensuite prélevés pour remplir les cellules de mesure. Entre chaque mesure, les cellules sont nettoyées à l'eau distillée, à l'éthanol puis de nouveau à l'eau distillée. Préalablement à toute mesure, toutes les solutions à caractériser sont agitées dans un bac à ultrasons pendant une durée d'une minute précisément.

En ce qui concerne l'aspect quantitatif du potentiel zêta, deux mesures sont effectuées sur chaque échantillon préparé, chaque mesure fournissant 3 valeurs. Pour chaque condition, une valeur moyenne du potentiel zêta est donc déduite des 6 valeurs. Pour les mesures de taille, six mesures sont réalisées pour une condition de solution donnée, une mesure fournissant une seule valeur de taille. Une valeur moyenne de la dimension des agglomérats est calculée en enlevant la valeur la plus extrême. Cette approche statistique s'avère indispensable dans ce type de mesure.

### III. Techniques de caractérisation des revêtements

Il est important de caractériser le revêtement obtenu d'une part pour appréhender la distribution des particules, et étudier d'autre part leur rôle sur les propriétés fonctionnelles visées.

Différentes techniques complémentaires ont été mises en œuvre dans ce travail, détaillées dans cette partie.

#### 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique par spectroscopie de dispersion en énergie des photons X (EDS)

Cette technique d'observation et d'analyse, basée sur les électrons et photons X réémis par la surface de l'échantillon bombardé [Exner2004], est classiquement utilisée dans le domaine des revêtements composites [Gomes2011].

Dans le but d'observer la surface des revêtements, de quantifier l'incorporation des nanoparticules et d'estimer leur répartition, le microscope Philips FEI QUANTA 200F couplé à un module EDAX a été principalement utilisé. L'appareil est équipé d'un canon à émission de champ permettant une bonne résolution spatiale. Il a été utilisé, tant en imagerie qu'en analyse EDS, en mode haut vide avec une tension d'accélération de 20 kV, une taille de spot de 3,6 et une distance de travail de 10 mm.

Concernant la quantification EDS, un revêtement composite est caractérisé par son taux de codéposition en nanoparticules obtenu en faisant la moyenne de 5 acquisitions en mode externe à un grandissement de x800. La valeur obtenue est alors indicative et permet de comparer de manière qualitative les différents revêtements et leur taux d'incorporation grâce à des mesures statistiques.

Cependant, la spectroscopie EDS souffre d'un seuil de détection limité au voisinage du 1% massique, correspondant approximativement aux enrichissements attendus. Nous aurons ainsi recours à d'autres techniques analytiques pour compléter ces mesures.

#### 2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation permettant d'identifier les différentes phases et plans cristallins présents [C. Suryanarayana1998]. Pour ce faire, les diffractogrammes obtenus sont comparés aux données des fiches JCPDS (Joint Committee Diffraction Files System) correspondantes (fiches n°01-087-0713 pour le zinc et 00-043-1002 pour  $\text{CeO}_2$ ).

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUKER AXS modèle D8 Advance équipé d'une anticathode en Cuivre ( $\lambda(\text{CuK}\alpha 1)=0,154056$  nm), utilisé en mode symétrique ( $\theta$ - $2\theta$  ou Bragg-Brentano). La plage  $2\theta$  balayée lors des analyses s'étale de 25 à 95° avec un pas de 0,03° et un temps de comptage de 3 secondes par pas. Pour les essais de durabilité en milieu salin, la plage angulaire débutera dès 10° pour mettre en évidence les produits de corrosion formés en surface.

### 3. Spectrométrie de décharge lumineuse radiofréquence (SDL ou RF GD-OES Glow Discharge Optical Emission Spectrometry)

Certains échantillons ont été caractérisés par GDOES au département CP2S de l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine à Nancy, sous la responsabilité de Gregory Marcos. Cette technique permet notamment d'obtenir une analyse de la composition chimique d'un échantillon depuis la surface jusqu'à plusieurs microns de profondeur. L'outil présent à l'IJL (modèle Horiba Jobin Yvon 10000 RF) est particulièrement bien adapté à l'étude de nos revêtements puisqu'il possède un polychromateur muni de photomultiplicateurs (PMs) dédiés à la cérium, au zinc ainsi qu'à l'ensemble des éléments chimiques présents dans le substrat. Cette condition est nécessaire pour établir une méthode d'analyse quantitative.

La lampe de Grimm est l'un des principaux organes de la SDL. Elle est constituée d'une anode de 4 mm sur laquelle on vient placer l'échantillon qui fait office de cathode (reliée au générateur radiofréquence : 13,56 MHz). Un vide est ensuite créé dans l'enceinte et de l'argon est introduit dans la chambre. Par différence de potentiel, le gaz est ionisé, créant ainsi un plasma composé d'ions  $\text{Ar}^+$ . Ces ions, accélérés suite au champ électrique, vont venir pulvériser l'échantillon en arrachant des atomes en surface. Ces atomes pénètrent dans le plasma et subissent des collisions inélastiques qui les portent à des niveaux d'états excités. Par désexcitation radiative, ils émettent un ou plusieurs photons dans des longueurs d'onde caractéristiques, de l'Ultra-Violet au domaine du visible, à savoir de 200 nm à 750 nm. Ce rayonnement est ensuite conduit vers le polychromateur qui permet de faire une analyse simultanée de plusieurs éléments grâce aux 49 PMs dont il dispose.

Nous avons créé une méthode étalonnée et dédiée à l'analyse de nos échantillons afin de pouvoir analyser quantitativement les éléments chimiques présents dans nos revêtements, dont la cérium. De faible teneur, celle-ci est néanmoins bien détectée par la SDL qui intègre le signal sur la surface de l'anode. La résolution spatiale est donc moins bonne que certaines autres techniques comme le SIMS, mais en revanche la résolution en profondeur est très bonne (quelques nanomètres), à condition d'avoir correctement réglé les paramètres de la décharge et que la rugosité de surface ne soit pas trop importante. L'étalonnage de cette méthode a été effectué à partir d'étalons spécialement achetés à l'entreprise Techlab ou empruntés à Horiba Jobin Yvon. Pour le système zinc-cérium, un échantillon Mg/Ce avec une teneur de 1,63% en poids de Ce a été utilisé comme point haut de la droite d'étalonnage, cette valeur étant voisine des teneurs maximales que nous avons détectées par EDS. Un étalon Zn/Ce à 0,079% en poids de Ce est en outre utilisé pour le recalibrage régulier de la méthode. Les autres étalons nous ont permis de tracer les droites d'étalonnage pour la plupart des éléments du système revêtement/substrat.

### 4. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry)

Une étude par SIMS a également été menée en collaboration avec l'Institut Jean Lamour de Nancy. C'est une méthode de caractérisation destructive et très locale, les cratères ayant des dimensions de

150 à 250  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'appareil utilisé est un CAMECA IMS 7F. Le principe de la technique repose sur la pulvérisation de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires Césium  $\text{Cs}^+$ . L'énergie des ions utilisée est de 5 kV avec un angle d'incidence de  $44^\circ$ . Les ions secondaires extraits de l'échantillon sont alors séparés par un spectromètre de masse [Moncel1991]. Une reconstruction du profil des intensités correspondant aux éléments est ensuite réalisée. La résolution spatiale est bonne mais les signaux sont faibles. Contrairement à l'analyse par spectroscopie à Décharge Luminescente, cette technique n'a pas été étalonnée, les résultats obtenus sont donc qualitatifs.

## 5. Microscopie Electronique à Transmission

Le Microscope Electronique à Transmission a été utilisé dans le but de caractériser la microstructure des dépôts et l'incorporation des particules. La principale difficulté dans l'analyse MET réside dans la préparation des échantillons sous forme de lames minces, transparentes aux électrons. Différentes techniques ont été utilisées ainsi que différents appareils dans le cadre de ces travaux. Parmi les techniques proposées, nous pouvons citer l'ultramicrotomie et plusieurs déclinaisons de l'usinage par sonde ionique focalisée ou FIB (Focused Ion Beam) à température ambiante comme à froid. A noter que la préparation de lame par technique conventionnelle « sandwich » suivi d'un bombardement ionique n'a pas été concluante.

### a. Ultramicrotomie

L'ultramicrotomie est une technique qui vise à obtenir des lames très fines (quelques dizaines de nm) et en grand nombre, récupérées directement sur une grille. L'échantillon est tranché en fines lames à l'aide d'un couteau en diamant. Nous avons sollicité pour cela l'entreprise Diatome<sup>®</sup> basée en Suisse. Comparé au cuvetage par PIPS ou au FIB, l'ultramicrotomie permet de s'affranchir totalement de l'impact des ions utilisés pour le bombardement et de l'effet thermique concomitant. Cette technique est peut-être moins chronophage que la préparation de lames « en sandwich » mais elle comporte néanmoins un certain nombre d'inconvénients parmi lesquels une forte contrainte mécanique imposée au matériau lors du passage de la lame du couteau. Par ailleurs, cette technique ne paraît à première vue, pas idéale pour des revêtements composites à matrice fortement ductile (particules dures dans substrat « mou ») car elle favorise les phénomènes d'arrachement. Enfin, face au problème d'attaque chimique du couteau en diamant par l'acier, nous nous sommes résolus à utiliser des substrats de cuivre, moins agressif pour la lame, lors de la préparation des échantillons pour cette technique. Nous avons toutefois contrôlé (au niveau de la composition chimique et de la microstructure) le fait que la couche formée sur ce substrat soit similaire à celle obtenue sur acier.

### b. Sonde ionique focalisée (FIB : Focused Ion Beam)

L'étude par sonde ionique focalisée a été menée en collaboration avec Thierry Douillard du laboratoire Mateis à l'Insa de Lyon sur un appareil Zeiss dual FIB-FEG nVision40 géré par le Clym<sup>2</sup>, et

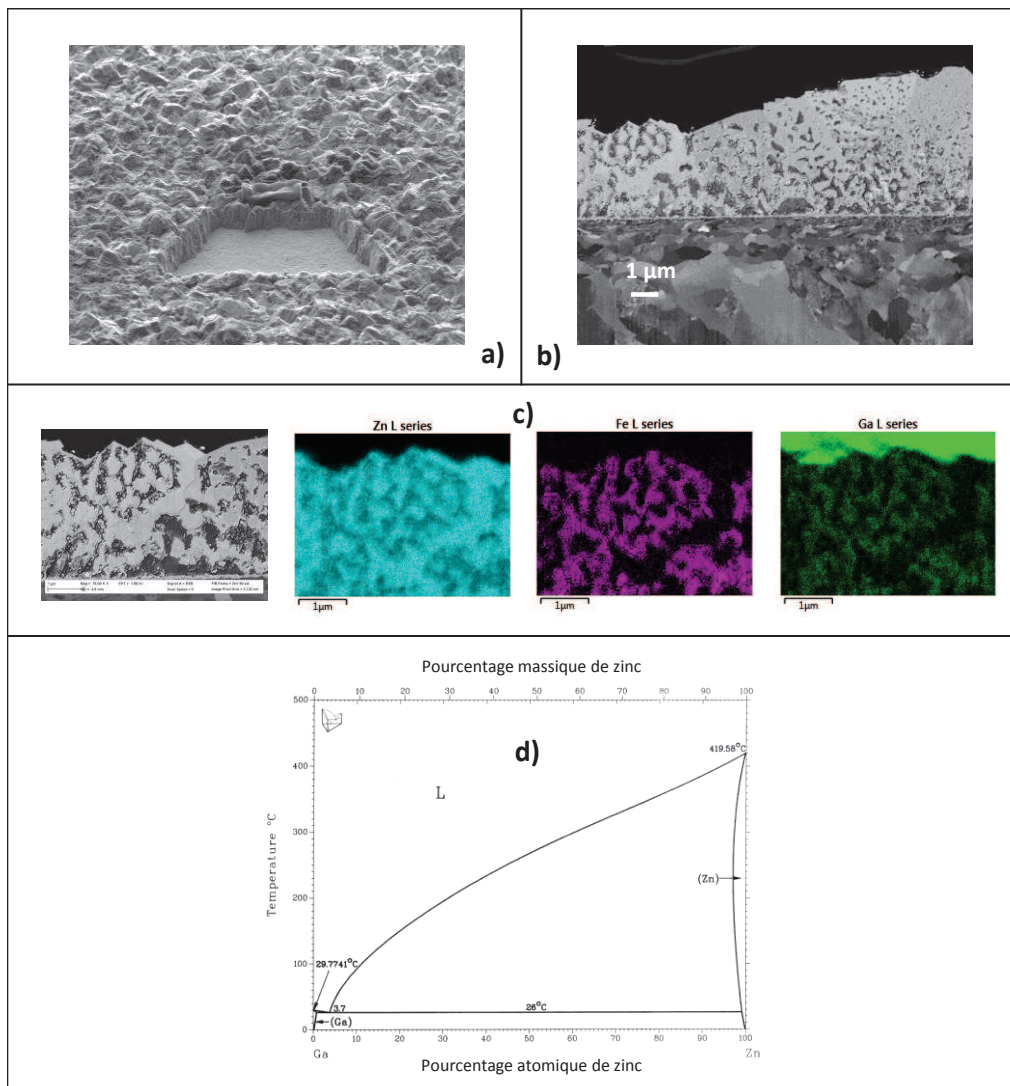
---

<sup>2</sup> Clym : Centre lyonnais de Microscopie (FED CNRS 4092)



sous forme de prestation avec l'Institut Fraunhofer IWM de Halle en Allemagne (appareil Cryo Ga-FIB et Xe-FIB). La sonde ionique focalisée est un équipement semblable à un MEB mais doté d'une seconde colonne canalisant le faisceau d'ions focalisés (généralement Gallium) capable d'éroder la surface du revêtement et nous permettre d'extraire une lame mince.

La figure 2.11 présente la vue plane (a) et en coupe transverse (b) de la surface d'un revêtement de zinc. Si la microstructure apparaît clairement, notamment les différents grains, la présence au cœur du revêtement de fer (c) est plus inattendue. Cet artéfact proviendrait de la pulvérisation du fer du substrat, passé fugitivement à l'état liquide, par suite de la formation d'un composé eutectique Zn-Ga à bas point de fusion, comme l'atteste le diagramme de phase (d).



**Figure 2.11.** Métallographies de l'acier revêtu d'un dépôt électrolytique de zinc en surface (a) et coupe transverse (b) usiné par technique Ga-FIB. Analyse X en coupe (c) et diagramme de phase Zn-Ga (d).

Le moyen de s'affranchir d'un tel effet rédhibitoire, consiste à usiner à basse température (cryo-FIB) ou de changer la nature de l'ion impliqué dans la découpe. Ces deux pistes ont été testées par la collaboration que nous avons engagée avec l'Institut Fraunhofer de Halle, disposant de ces deux technologies.



## IV. Techniques de caractérisation des propriétés des revêtements

### 1. Propriétés mécaniques

La dureté d'un revêtement est une grandeur dont la mesure est relativement facile à mettre en oeuvre, et qui permet facilement leur comparaison. La microdureté des revêtements est obtenue à l'aide d'un micro-indenteur de type Shimadzu au moyen d'une charge de 50 gf. Le pénétrateur est constitué d'une pyramide à base carrée d'angle au sommet de 148°. La valeur de la microdureté Vickers notée  $H_v$  est obtenue d'après la relation suivante :

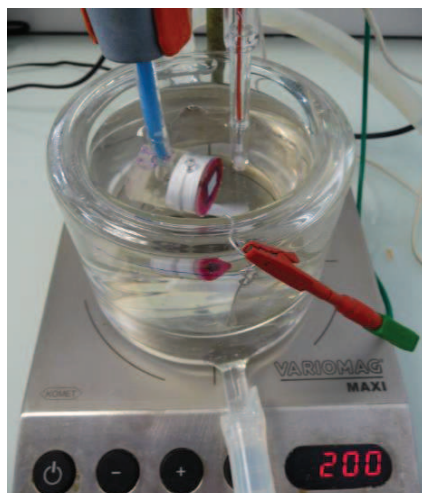
$$H_v = \frac{1}{g} * \frac{2 * F * \sin(74)}{d^2} \quad (2.3)$$

dans laquelle  $F$  représente la force appliquée ;  $g$  la constante de gravité ( $9,81 \text{ m.s}^2$ ) et  $d$ , la dimension moyenne des deux diagonales.

Lors de l'essai, le pénétrateur est appliqué sur le revêtement pendant 20 s à la surface du matériau, puis lorsqu'il est retiré, une empreinte est visible. Les deux diagonales de cette empreinte sont mesurées et permettent de calculer la valeur de la microdureté Vickers. Douze mesures sont obtenues sur un même échantillon, la plus grande et la plus faible étant supprimée, la microdureté est la moyenne des 10 valeurs restantes. La charge appliquée a été optimisée suite à l'étude de l'influence du substrat sur la mesure de dureté lors d'une variation de charge.

### 2. Comportement électrochimique et corrosion

Le montage électrochimique destiné aux essais potentiodynamiques et tests d'immersion est présenté figure 2.12. Il consiste en une cellule en verre cylindrique à double paroi, similaire à celle utilisée pour l'élaboration des revêtements. Celle-ci est reliée à un thermocryostat qui permet de maintenir la température à 25°C. Un volume de 350 mL de solution saline à base de NaCl 35 g/L est introduit. Le pH de la solution saline a préalablement été ajusté à pH = 7 par ajout de soude afin de réaliser tous les essais au même pH. La solution est aérée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté à 200 tr/min. Dans cette cellule sont introduites trois électrodes : une grille de platine comme contre-électrode, une électrode au calomel saturé en guise d'électrode de référence (ECS, avec  $E_{ECS} = -0,245V/ESH$ ) et l'échantillon fixé sur une canne comme électrode de travail. L'échantillon est constitué par le revêtement déposé sur acier, dont une aire exposée de  $1\text{cm}^2$  est délimitée à l'aide d'un vernis LACROMIT. Ce vernis permet en outre d'isoler la périphérie du pion, parfois hétérogène. Un potentiostat de type EG&G Princeton Applied Research (modèle 273A) est utilisé, piloté par le logiciel CorrWare®.



**Figure 2.12.** Photo du montage à trois électrodes, dédié aux essais de corrosion.

#### a. Immersion 96 h et résistances de polarisation

Des immersions de longues durées (96h) ont été réalisées afin d'étudier le comportement sacrificiel des revêtements à long terme. Le potentiel d'abandon est enregistré au cours de ces quatre jours, des mesures de résistance de polarisation sont réalisées de façon ponctuelle (avec les conditions:  $\pm 20$  mV/OCP, vitesse de balayage de 0,2 mV/s). Cet essai rend compte de la nature de l'interface revêtement/électrolyte (évolution du potentiel d'abandon) et renseigne sur l'évolution de la cinétique de corrosion (résistance de polarisation :  $R_p$ ). Deux échantillons identiques sont analysés pour estimer la reproductibilité des résultats. Les temps de mesures correspondant sont renseignés dans le tableau 2.4.

**Tableau 2.4.** Temps de mesure des résistances de polarisation ( $R_p$ ).

$R_p$ (n°)	$R_{p1}$	$R_{p2}$	$R_{p3}$	$R_{p4}$	$R_{p5}$	$R_{p6}$	$R_{p7}$	$R_{p8}$	$R_{p9}$	$R_{p10}$	$R_{p11}$	$R_{p12}$	$R_{p13}$	$R_{p14}$
Durée d'immersion (heures)	0,5	1	2	4	6	10	16	24	36	48	60	72	84	96

#### b. Courbes potentiodynamiques

Des essais potentiodynamiques sont réalisés après une heure d'immersion en milieu salin. Un balayage en potentiel à une vitesse de 0,2 mV/s sur une plage de potentiel comprise entre  $\pm 200$  mV par rapport au potentiel libre de corrosion ( $E_{ab}$ ) est effectué. L'extrapolation de Tafel [Landolt1993] est mise en œuvre pour déduire les paramètres électrochimiques ( $i_{corr}$  et  $E_{corr}$ ). Le test est répété pour qualifier la reproductibilité des mesures.

### **c. Brouillard salin**

Afin de compléter l'étude du comportement à la corrosion des revêtements obtenus, ces derniers sont soumis à des essais de vieillissement accélérés en brouillard salin suivant la norme ISO 9227 très reconnue notamment dans l'automobile. Au cours de ces essais, 3 échantillons d'une même gamme sont placés dans l'enceinte CC450XP de marque LABOMAT. Les bords des revêtements sont recouverts d'une couche de vernis LACROMIT afin de recouvrir les sites d'initiation possibles de corrosion caverneuse sur les bords de l'échantillon. Cet essai consiste en une pulvérisation continue d'une solution saline NaCl à 50 g/L, de pH ajusté à 7,2 et une température maintenue constante de 35°C.

Au cours de ces essais, les temps d'apparition de la « rouille blanche » (caractéristique de l'oxydation du revêtement de zinc, notion qui développée dans le chapitre 5) et de « rouille rouge » (caractéristique de la dissolution du substrat) sont relevés en observant les surfaces des échantillons tout au long de l'essai.

## Références

- [Amell2010]** A. Amell, C. Muller, M. Sarret (2010) Influence of fluorosurfactants on the codeposition of ceramic nanoparticles and the morphology of electroless NiP coatings. *Surface and Coatings Technology* 205(2):356-362
- [Benballa2000]** M. Benballa, L. Nils, M. Sarret, C. Müller (2000) Zinc-nickel codeposition in ammonium baths. *Surface and Coatings Technology* 123(1):55-61
- [Bercot1994]** P. Bercot, B. Lang, J. Pagetti (1994) Electrodeposition par courants pulsée: modélisation des transitoires. *Matériaux et techniques* 82(8-9):3-8
- [C. Suryanarayana1998]** M.G.N. C. Suryanarayana, in: *X-Ray diffraction a practical approach*, S. NY (Ed.), 1998, pp. 292.
- [Chandrasekar2008]** M. Chandrasekar, M. Pushpavanam (2008) Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta* 53(8):3313-3322
- [Exner2004]** H.E. Exner, in: *Metallurgy and Microstructures - ASM Handbook Vol.9*, ASM International, 2004, 2004, pp. 355-367.
- [Gomes2011]** A. Gomes, I. Pereira, B. Fernández, R. Pereiro (2011) Electrodeposition of metal matrix nanocomposites: improvement of the chemical characterization techniques. *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Boreddy Reddy (Ed.), InTech:503
- [Landolt1993]** D. Landolt (1993) *Traité des matériaux vol.12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes
- [Moncel1991]** M. Moncel (1991) *Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Techniques de l'ingénieur Méthodes de caractérisation et d'analyse des métaux et alliages base documentaire : TIB532DUO*(ref. article : m260)
- [Müller2001]** C. Müller, M. Sarret, M. Benballa (2001) Some peculiarities in the codeposition of zinc–nickel alloys. *Electrochimica Acta* 46(18):2811-2817
- [Müller2003]** C. Müller, M. Sarret, M. Benballa (2003) ZnNi/SiC composites obtained from an alkaline bath. *Surface and Coatings Technology* 162(1):49-53
- [Rodriguez-Torres1999]** I. Rodriguez-Torres, G. Valentin, F. Lapique (1999) Electrodeposition of zinc–nickel alloys from ammonia-containing baths. *Journal of Applied Electrochemistry* 29(9):1035-1044
- [Tuaweri2006]** T.J. Tuaweri, G.D. Wilcox (2006) Behaviour of Zn-SiO<sub>2</sub> electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine. *Surface and Coatings Technology* 200(20–21):5921-5930



## **Chapitre III**

# **Optimisation du bain d'électrodéposition**

## SOMMAIRE CHAPITRE III

Introduction : Choix des sels ioniques du bain d'électrodéposition .....	- 83 -
I. Caractérisation morphologique et microstructurale des nanoparticules de cérine .....	- 85 -
1. Approche morphologique à l'échelle du MET .....	- 85 -
2. Diffraction des rayons X .....	- 86 -
3. Spectroscopie Raman .....	- 87 -
II. Etude par zétamétrie de la stabilité des particules dans le bain électrolytique et influence de différents paramètres .....	- 88 -
1. Introduction de la notion de potentiel zêta .....	- 88 -
2. Influence des différents paramètres du bain sur la stabilité des nanoparticules .....	- 91 -
a. Influence de la dilution du bain .....	- 91 -
b. Influence de la concentration en particules .....	- 93 -
c. Influence du pH et détermination du pH de charge nulle (p.c.n.) .....	- 94 -
d. Effet de l'ajout de surfactants .....	- 95 -
e. Effet combiné de la dilution du bain électrolytique et du surfactant : vers des conditions réalistes de dépôt .....	- 99 -
Bilan, Bain expérimental retenu .....	- 101 -
Références .....	- 102 -

## Introduction : Choix des sels ioniques du bain d'électrodéposition

Comme souligné dans la partie bibliographique, le système Zn-CeO<sub>2</sub> est peu étudié dans la littérature. La première étape de ce travail fut donc de choisir une composition du bain d'électrodéposition. Dans le cadre du projet Chameleon dans lequel s'inscrit ce doctorat, plusieurs bains ont été testés afin de réaliser la co-précipitation *in situ* de revêtements nanocomposites. Les deux principaux bains retenus sont à base de chlorure de zinc associé à un électrolyte support de type chlorure de potassium ou chlorure d'ammonium (tableau 3.1).

**Tableau 3.1.** Les deux différents bains préliminaires étudiés

Bain 1	Bain 2
<b>ZnCl<sub>2</sub></b> 0,45 mol/L <b>KCl</b> 3 mol/L	<b>ZnCl<sub>2</sub></b> 0,45 mol/L <b>NH<sub>4</sub>Cl</b> 3 mol/L

Deux voies ont été explorées :

- par précipitation de la cérine *in situ* au sein du bain selon une voie monophasique,
- par ajout direct de nanoparticules de cérine au bain d'électrodéposition selon une voie bi-phasique

Pour la première voie envisagée, le bain est complété par l'ajout de chlorure de cérium (0,1 à 0,5 mol/L) dont la dissolution est homogène. Le principe repose sur la précipitation de l'hydroxyde de cérium à l'interface électrolyte-revêtement en cours de croissance par augmentation locale du pH (pH initial proche de 4 – augmentation de 1 à 3 unités de pH à l'interface pendant l'électrodéposition). Un montage *in situ* de mesure de pH locale avec une électrode Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été mis en place pour suivre l'évolution locale du pH pendant la formation du dépôt. Nos essais n'ont pas permis d'obtenir une incorporation significative de cérium avec des dépôts de qualité. Les pH de précipitation de l'hydroxyde de zinc et de l'hydroxyde de cérium ont été évalués par calculs à partir des pKs et vérifiés expérimentalement : 6,2 pour Zn(OH)<sub>2</sub> et 7,6 pour Ce(OH)<sub>3</sub>. Ces deux pH étant très proches, il semble difficile d'incorporer des taux significatifs de cérium sans incorporer simultanément de l'hydroxyde de zinc, même si des aspects cinétiques peuvent intervenir. Le citrate de sodium a alors été testé comme complexant pour éviter Zn(OH)<sub>2</sub>, malheureusement sans succès du fait d'une instabilité concomitante du bain.

Le bain n°2 a finalement été retenu suite à des essais en cellule de Hull permettant lors d'un unique essai de balayer une large gamme de densités de courant. Un taux de cérium relativement élevé (3% poids environ) associé à un revêtement de zinc de bonne qualité a été obtenu lors d'expériences préliminaires pour des densités de courant comprises entre 30 et 40 mA/cm<sup>2</sup>. Néanmoins, en transposant ces conditions en configuration classique (système à trois électrodes), ces résultats prometteurs n'ont pu être renouvelés, et ce en dépit d'un long et minutieux travail empirique conduit sur de multiples paramètres (hydrodynamique, densités de courant, rapports de concentrations...). Nous avons attribué ce problème de transposition d'un système à l'autre à la



configuration particulière de la cellule de Hull. Le gradient de densités de courant le long de la plaque d'acier peut générer des interactions (dû au dégagement d'hydrogène notamment) qui n'interviennent pas en condition statique.

Finalement, le choix de se porter sur des bains bi-phasiques (bain d'électrodéposition + ajout de nanoparticules commerciales) pour l'élaboration de nos revêtements nanocomposites s'est imposé. Le bain ammonium a été retenu pour sa relative simplicité (absence d'additifs) et pour son efficacité permise sur une plus large gamme de pH. En effet la complexation par l'ammoniac du zinc pour des pH supérieurs à 8 offre l'avantage de pouvoir travailler sur un plus large éventail de pH. La simplicité du bain devrait en outre permettre une meilleure compréhension des interactions entre les différents ions et les particules.

Afin de diminuer la concentration d'ammoniac nécessaire pour complexer le zinc et pouvoir travailler à des pH élevés (proches de 9), la concentration en chlorure d'ammonium a été divisée par deux.

Le bain retenu pour ces travaux est donc le bain suivant :

<p><b>ZnCl<sub>2</sub> 0,45 mol/L</b> <b>NH<sub>4</sub>Cl 1,5 mol/L</b></p>
---

C'est dans ce bain électrolytique que les nanoparticules de dioxyde de cérium sont ajoutées pour des concentrations variant de 0 à 25 g/L.

Ces particules ont été caractérisées par différentes techniques présentées dans le paragraphe suivant afin d'appréhender en quoi elles peuvent interférer avec le bain électrolytique.

# I. Caractérisation morphologique et microstructurale des nanoparticules de cérine

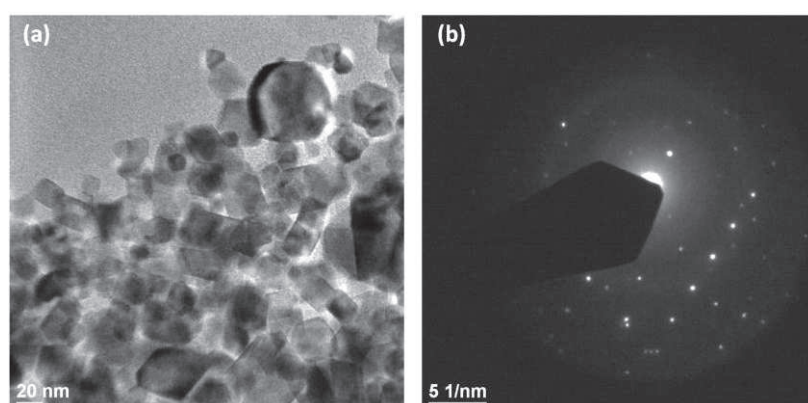
Le projet Chameleon se focalise sur un renfort de la matrice zinc du revêtement par des nanoparticules de cérine. En effet, ces nanoparticules, à l'image de nombreux autres composés de terres rares, présentent un intérêt croissant du fait de leurs propriétés particulières. Par exemple les nanoparticules de cérine sont citées comme renfort céramique peu sensible à la température [Mangam2010], ainsi qu'en protection anti-corrosion [Karbasi2012]. Les travaux de Balathandan montrent par exemple que les revêtements Ni-CeO<sub>2</sub> possèdent une meilleure résistance à la corrosion que les revêtements de Ni-ZrO<sub>2</sub> [Balathandan1994], de même pour Ranganatha avec des revêtements Zn-CeO<sub>2</sub> [Ranganatha2012]. Ce type de particules trouve par ailleurs des applications intéressantes en catalyse ou pour un stockage réversible de l'oxygène [Sayle2002], [Milt2003].

Les nanoparticules que nous avons utilisées sont des nanoparticules de dioxyde de cérium (cérine, CeO<sub>2</sub>) fournies par la société Sigma-Aldrich (n° CAS : 1306-38-3). Les particules sont synthétisées par « Combustion Chemical Vapor Condensation » (CCVC) reposant sur la pulvérisation fine d'un aérosol contenant des précurseurs de cérium (sels de cérium à base d'acétates, de nitrates ou de carboxylates) [Maric2004].

Le fournisseur indique des informations parcellaires (diamètre moyen des particules inférieur à 25 nm) que nous nous devons de compléter par une caractérisation fine et large spectre.

## 1. Approche morphologique à l'échelle du MET

La figure 3.1 présente une image en microscopie en transmission en champ clair (a) et le cliché de diffraction associé réalisés sur la poudre commerciale d'oxyde de cérium.



**Figure 3.1.** Image MET (a) et cliché de diffraction (b) des nanoparticules de CeO<sub>2</sub>.

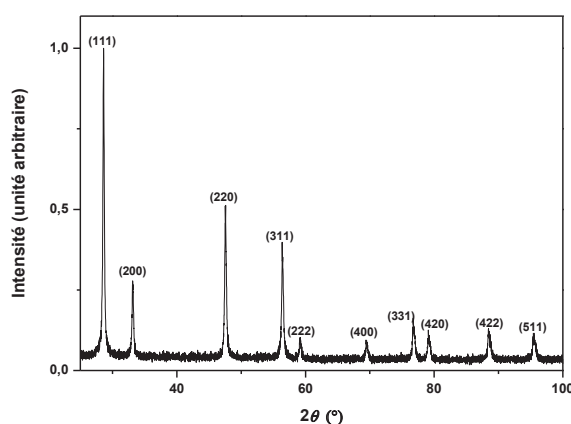
L'image MET présente les particules nanométriques de cérine dont la forme octaédrique est mise en évidence. La taille des particules est très variable : si la plupart ont bien un diamètre inférieur à

25 nm, de nombreuses autres sont plus grossières (jusqu'à 60 à 80 nm). La dimension des particules est assez dispersée, et une analyse statistique révèle une dimension moyenne autour de 29 nm. Les clichés de diffraction confirment la structure de type fluorite (cubique face centrée) [Zhang2004] de la cérine et permettent de retrouver la distance inter réticulaire de 3,1 Å, caractéristique du composé  $\text{CeO}_2$ .

Selon certains auteurs [Mai2005], la forme facettée des nanoparticules pourrait être associée à une plus grande proportion de lacunes en oxygène et une plus grande réactivité vis-à-vis du stockage de l'oxygène. Par ailleurs, leur taille nanométrique et leurs formes facettées favorisent la tendance à l'agglomération dans le but de diminuer leur surface exposée et donc l'énergie de surface [Wang2003].

## 2. Diffraction des rayons X

Comme attendu, le diffractogramme de la poudre de nanoparticules confirme la structure cristalline de type fluorite de la cérine  $\text{CeO}_2$  où tous les pics de diffraction caractéristiques de la cérine sont observés (figure 3.2).



**Figure 3.2.** Diffractogramme des rayons X de la nanopoudre de  $\text{CeO}_2$  ( $d < 25\text{nm}$ ) fournie par Sigma Aldrich®.

Le pic principal associé au plan (111) et localisé à environ  $28,55^\circ$  permet d'accéder au paramètre de maille de la cérine de 5,4 Å cohérent avec la fiche JCPDS et les calculs de dynamique moléculaire [Chafi2007, Gotte2004]. Ce pic sera ultérieurement utilisé comme « traceur » de la présence de cérine pour les revêtements fortement chargés.

Un calcul de la taille moyenne de grain  $T$  par la formule de Scherrer peut également être réalisé à partir du diffractogramme et de la largeur à mi-hauteur du pic principal (qui est de  $0,255^\circ$ ) [truffault2010]. La mesure a été réalisée sur le pic (111) après correction de la largeur expérimentale mesurée sur une poudre de  $\text{LaB}_6$  (de 0,04 rad.)

$$T = 0.9\lambda/(\beta * \cos(\theta)) \quad (3.1)$$

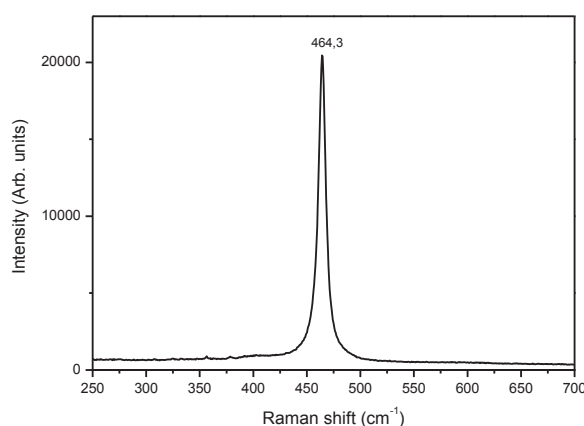
Avec  $T$  (dimension apparente du domaine de diffraction cohérent mesurée dans la direction perpendiculaire au plan considéré) ;  $\beta$  largeur à mi-hauteur (en rad) ;  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (1,541Å) et  $\theta$  l'angle de diffraction (en rad.).

$$\text{A.N. : } T=35 \text{ nm}$$

La taille des particules estimée grâce à cette méthode est de 35 nm, en bon accord avec les observations MET.

### 3. Spectroscopie Raman

La figure 3.3 présente le spectre Raman caractéristique de la nanopoudre de cérine. Un pic de vibration unique est observé à  $464,3 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à un mode d'élongation « stretching » de la liaison Ce-O théoriquement situé à environ  $466 \text{ cm}^{-1}$  [Kosacki2002]. Selon Truffault, la forme du pic pourrait être corrélée avec des lacunes d'oxygène [truffault2010], ce qui n'est pas le cas de notre pic, parfaitement symétrique.



**Figure 3.3.** Signal Raman de la poudre de  $\text{CeO}_2$  ( $d < 25 \text{ nm}$ ) fournie par Sigma Aldrich®

Selon Bourja et Pighini la diminution de la taille des nanoparticules induit une variation de la position et un élargissement du pic associé au mode d'élongation [Bourja2012, Pighini2007]. L'interprétation du spectre Raman peut donc conduire à une estimation de la taille des cristallites. Pour la gamme de taille 7 à 38 nm, Saitzek propose ainsi la relation semi-empirique suivante [Saitzek2008]:

$$\Gamma = 5,5 + \frac{98}{D(\text{nm})} \quad (3.2)$$

Avec  $\Gamma$  en  $\text{cm}^{-1}$  largeur à mi-hauteur du principal mode d'élongation (« stretching ») et  $D(\text{nm})$  la taille de grain moyenne des particules.

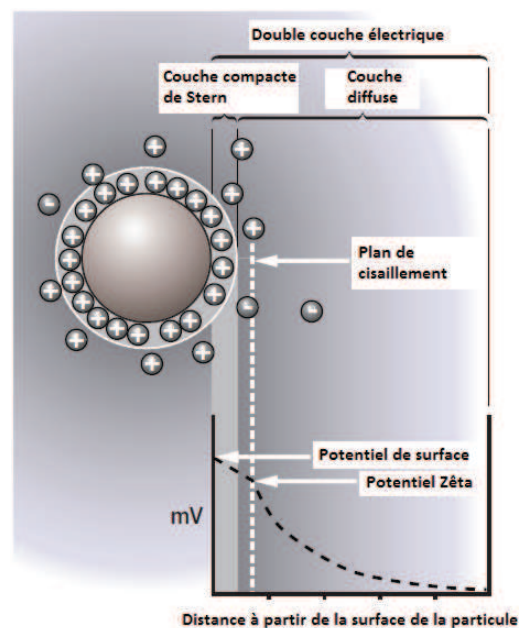
Pour une largeur à mi-hauteur de  $\Gamma = 8,64 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient une taille moyenne des particules proche de 31,2 nm, cohérente à nouveau avec les résultats déduits des mesures DRX et MET.

## II. Etude par zétamétrie de la stabilité des particules dans le bain électrolytique et influence de différents paramètres

### 1. Introduction de la notion de potentiel zêta

La stabilité des nanoparticules dans les bains électrolytiques est un enjeu majeur dans le domaine de l'élaboration des revêtements composites à matrice métallique. De nombreux articles font état de la difficulté d'obtenir un bain stable lorsque des particules solides y sont ajoutées. Des phénomènes d'agglomération et de sédimentation interviennent rendant difficile la répartition homogène des particules fines dans le revêtement. Ces phénomènes d'instabilité des bains électrolytiques bi-phasiques sont par ailleurs encore amplifiés dans le cas des particules nanométriques de rapport aire/volume important [Badawy2010, Cârâc2004] et de grande énergie de surface [Xue2010].

D'après la littérature, les conditions de stabilité des particules dans les bains électrolytiques sont fortement dépendantes de leur charge de surface. La valeur du potentiel zêta, largement étudiée en chimie des colloïdes, est un bon indicateur de cette grandeur. La couche de liquide entourant les particules peut être assimilée à une association de deux couches (figure 3.4) : la couche compacte de Stern (intérieure), dans laquelle les ions sont fortement liés à la particule et la couche diffuse, plus externe, avec des interactions beaucoup plus faibles entre les ions et la particule. Ces deux couches constituent « la double couche électrique » qui existe pour tout type de particules en solution. Au sein de cette structure, on peut définir une « frontière » à l'intérieur de laquelle certains ions vont se déplacer avec la particule en mouvement, alors que les ions au-delà de cette limite suivront une autre trajectoire. Cet ensemble particule + ions associés est délimité par un plan de cisaillement (« slipping plane »), caractérisé par un potentiel, le **potentiel zêta ( $\zeta$ )**.



**Figure 3.4.** Description de la charge des particules et du potentiel zêta (d'après documentation Malvern®).

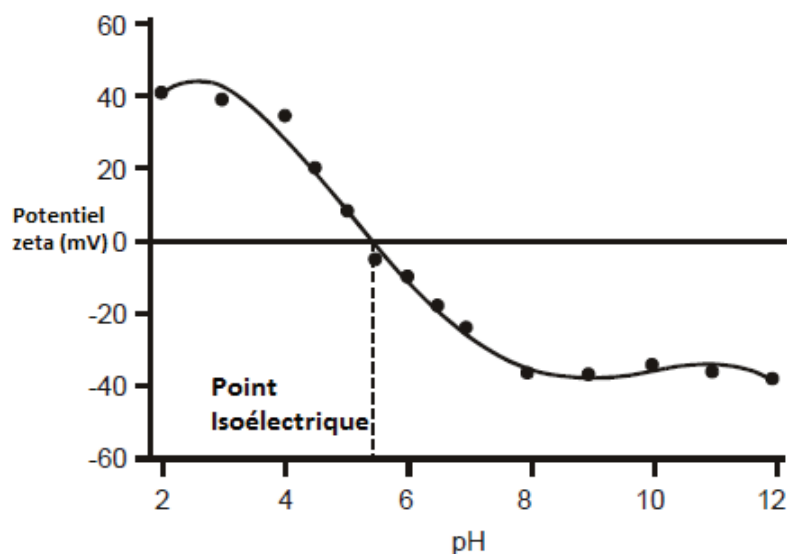
On peut considérer que la charge des particules et donc le potentiel zêta gouvernent les phénomènes d'agglomération. En effet, selon la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek [Verwey1947]) basée sur l'importance des forces de Van Der Waals et les forces électrostatiques dans la stabilité des colloïdes, plus le potentiel zêta est important et plus la stabilité de la suspension sera grande. Les forces de répulsion seront importantes lorsque toutes les particules seront chargées du même signe. Il en résultera une tendance à la dispersion. Dans le cas contraire, si les particules sont caractérisées par une faible valeur de potentiel zêta, les forces répulsives seront insuffisantes pour prévenir l'attraction mutuelle des particules, conduisant à leur agglomération et à la floculation. Il est généralement établi qu'une différence de potentiel zêta de 30 mV distingue une suspension stable, une différence moindre correspondant à une agglomération notoire [Hanaor2012].

Différents paramètres influencent la valeur du potentiel zêta parmi lesquels la force ionique de la solution, le pH ou encore l'utilisation de surfactants. Nous avons essayé de comprendre l'influence de ces paramètres de manière à optimiser la dispersion de cérine dans le bain, et *in fine* dans le revêtement.

L'un des facteurs les plus importants et le plus étudié est le pH. La grande majorité des particules employées en renfort présente en effet une charge de surface en solution fortement dépendante de l'acidité du milieu en raison des phénomènes de protonation/déprotonation, comme l'indiquent les équations suivantes (eq. 3.3 et 3.4):



Un milieu alcalin est synonyme pour les particules d'oxydes de valeurs négatives du potentiel zêta alors qu'un milieu acide sera associé à des valeurs positives du potentiel zêta. Le point où la courbe du potentiel zêta en fonction du pH franchit la valeur nulle (figure 3.5) est appelé point de charge nulle (p.c.n. ou p.z.c. en anglais) ou point isoélectrique [Jolivet1994]. Ce potentiel est variable et caractéristique de l'oxyde. Par exemple, le point isoélectrique de la cérine est reporté dans la littérature pour des pH compris entre 5,8 et 7,9 [Hsu2004, Ozawa2006, Parks1965]. Proche de ces conditions de pH, une forte tendance à l'agglomération et la sédimentation est attendue.



**Figure 3.5.** Evolution schématique du potentiel zêta en fonction du pH et définition du point isoélectrique pour des particules d'oxyde en milieu aqueux (d'après fascicule Malvern®).

L'agglomération des particules est fortement influencée par une compression de la double couche électrique. Comme le potentiel de surface décroît de manière exponentielle avec l'épaisseur de la double couche, lorsque celle-ci est comprimée par une force ionique importante par exemple, la valeur absolue du potentiel zêta se trouve fortement diminuée [Hunter1981, Lide1995]. Qu'il s'agisse des techniques électrophorétiques ou bien acoustiques, les mesures seront d'autant plus précises et fiables que les particules seront chargées. Malheureusement, dans le cas des bains conducteurs à forces ioniques élevées, la charge des particules est faible, ce qui affecte la qualité des mesures.

Pour surmonter ce problème, nous aurons recours, comme l'ont déjà fait Hayashi et Vathsala, à des « bains modèles » de conductivité réduite obtenus par dilution successive (dix ou cent fois) [Hayashi1993, Vathsala2011]. Dans ces conditions, nous sommes bien conscients que nous ne mesurons pas le potentiel zêta réel des particules dans les bains électrolytiques, mais les mesures nous indiqueront comment agir pour améliorer la dispersion des suspensions.

Les mesures ont été réalisées au laboratoire IC2MP<sup>1</sup> de Poitiers spécialisé dans les suspensions colloïdales. Une étude approfondie a ainsi été menée traitant de l'influence des conditions du milieu électrolytique sur la charge de surface des nanoparticules de cérine, à partir de techniques électrophorétiques pour la détermination du potentiel zêta.

<sup>1</sup> : IC2MP : Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR CNRS 7285.

## 2. Influence des différents paramètres du bain sur la stabilité des nanoparticules

Afin d'optimiser le bain d'électrodéposition (en terme notamment de surfactant et de pH) et de mieux comprendre le comportement des nanoparticules dans le bain d'électrodéposition, nous avons mené une étude portant sur l'influence des différents paramètres (facteur de dilution, concentration en nanoparticules dans le bain, pH et différents surfactants) sur la charge des particules. Cette étude s'appuie sur la mesure du potentiel zêta des particules et sur la détermination de leur taille dans le bain. La concentration en nanoparticules est fixée à 10 mg/L sauf lorsque ce paramètre sera étudié. Dans ce dernier cas, on se limitera à une gamme de concentration adaptée à l'instrument de mesure.

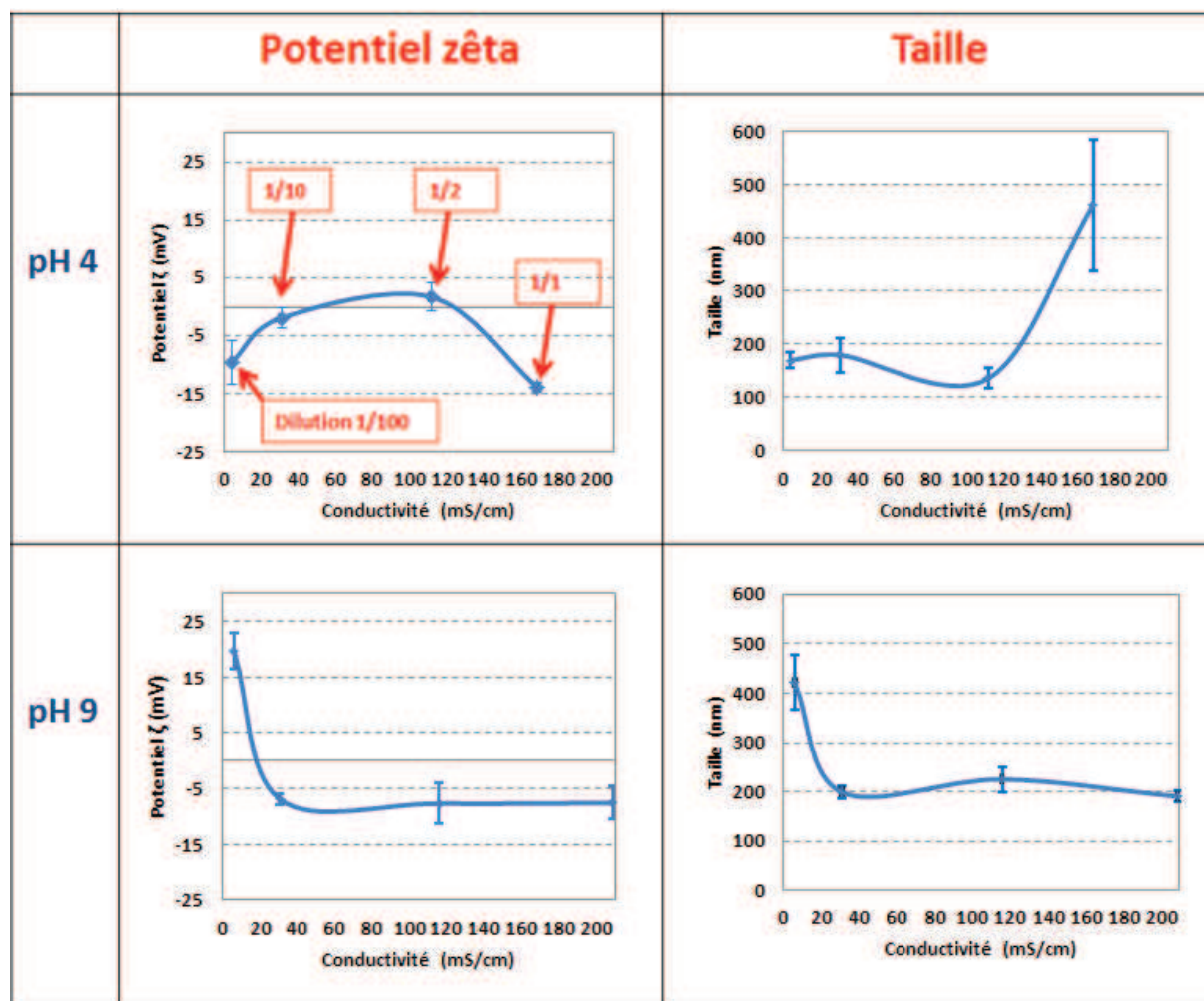
### a. Influence de la dilution du bain

L'influence de la dilution du bain d'électrodéposition, et donc de la force ionique, sur la charge des particules et la taille moyenne des agglomérats de cérine est étudiée dans cette partie. La figure 3.6 présente les évolutions du potentiel zêta et de la taille moyenne des agglomérats en fonction de la conductivité du bain électrolytique pour des valeurs de pH de 4 et 9, la conductivité étant modifiée par dilution du bain d'électrodéposition.

Les différents facteurs de dilution sélectionnés sont les suivants :

- 1/1 correspondant au bain d'électrodéposition non dilué avec une conductivité voisine de 200 mS/cm (il apparaît que la conductivité est légèrement plus élevée à pH=9 en raison de l'ajout d'hydroxyde d'ammonium).
- 1/2 Bain d'électrodéposition dilué deux fois (conductivité voisine de 110 mS/cm)
- 1/10 Bain d'électrodéposition dilué 10 fois (conductivité d'environ 30 mS/cm)
- 1/100 Bain d'électrodéposition dilué 100 fois (conductivité d'environ 5 mS/cm)





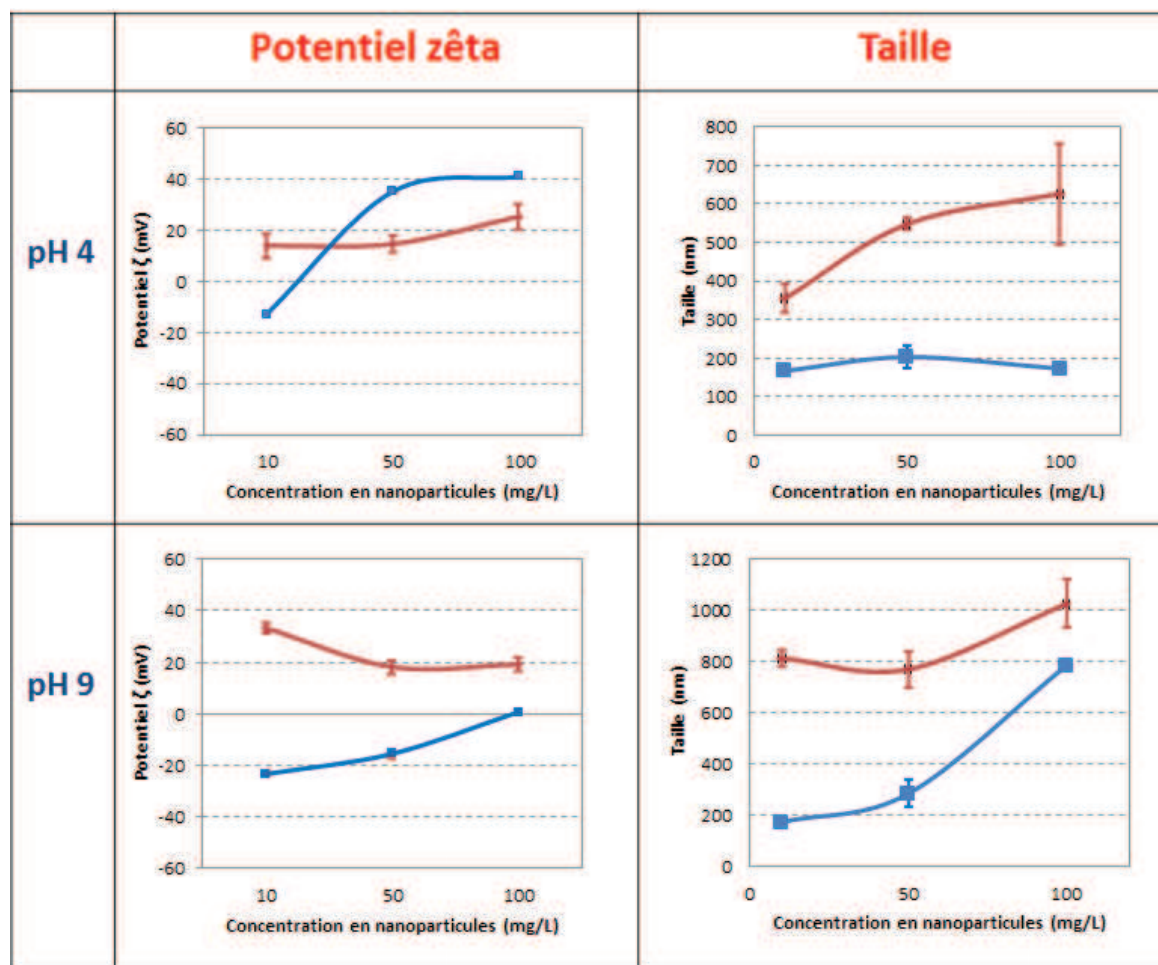
**Figure 3.6.** Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules à pH 4 et pH 9 (concentration en nanoparticules fixée à 10 mg/L).

Quel que soit le pH ou le facteur de dilution, les valeurs de potentiel  $\zeta$  sont proches de zéro compte tenu des incertitudes de mesure, ce qui signifie que les suspensions sont instables. Ceci est confirmé par des tailles de particules comprises entre 150 et 300 nm, correspondant à des aggrégats de plusieurs dizaines de particules. Sur les courbes correspondant au bain à pH 4, l'agglomération de particules est plus marquée pour les bains de conductivité élevée (force ionique élevée), ce qui est conforté par la littérature. De nombreux auteurs [Jiang2009] évoquent en effet que lorsque les bains d'électrodéposition sont très concentrés et très conducteurs, la double couche entourant les particules sera fortement « comprimée » d'où des valeurs de potentiel zêta proches de 0 et une forte propension à l'agglomération. Cette tendance est cependant moins observée à pH 9.

**b. Influence de la concentration en particules**

Comme rappelé précédemment, les mesures du potentiel  $\zeta$  et de la taille moyenne des agglomérats doit être réalisée dans une solution limpide. Aussi nous sommes nous restreints à une concentration en nanoparticules maximale de 100 mg/L. Cette valeur peut paraître éloignée des concentrations couramment utilisées dans les électrolytes pour revêtements composites (jusqu'à 100 g/L), mais elle est imposée par les spécifications de l'appareil NanoZS que nous utilisons. Encore une fois, même si on s'éloigne des conditions réelles d'utilisation des bains, cela permet d'estimer dans quel sens il faut faire varier les paramètres pour améliorer la dispersion. Les concentrations retenues pour mesurer l'influence de la concentration de nanoparticules sont les suivantes : 10, 50 et 100 mg/L.

La figure 3.7 présente les évolutions du potentiel zêta et de la taille des agglomérats des particules de cérine ( $d < 25$  nm) en fonction de la concentration pour deux valeurs de pH dans deux milieux différents : dans l'eau milliQ® et dans le bain d'électrodéposition dilué au 1/100<sup>ème</sup>. Dans ces deux milieux, le potentiel zêta évolue légèrement avec la concentration en particules dans le bain. Les valeurs relevées se situent dans une gamme de potentiels correspondant à des suspensions instables, ce qui se traduit par des dimensions d'agglomérats élevées. Lorsque la force ionique du milieu augmente, la taille des agglomérats augmente également, et d'autant plus rapidement que la concentration en particules dans le bain est élevée. Ce phénomène pourrait être relié à des processus d'adsorption d'espèces « chargées » à la surface des particules. De plus, en milieu alcalin on mesure de très gros agglomérats (1  $\mu$ m) de taille légèrement supérieure à ceux formés à pH 4 (700-800 nm). Cette augmentation de la taille des particules en pH basique peut s'expliquer par la persistance de précipités de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . A ce pH, la majeure partie du zinc est complexé mais des hydroxydes de zinc (associé à la turbidité blanche visible entre pH 6 et 7) peuvent subsister, interagir avec les nanoparticules, et expliquer en partie la taille des agglomérats.



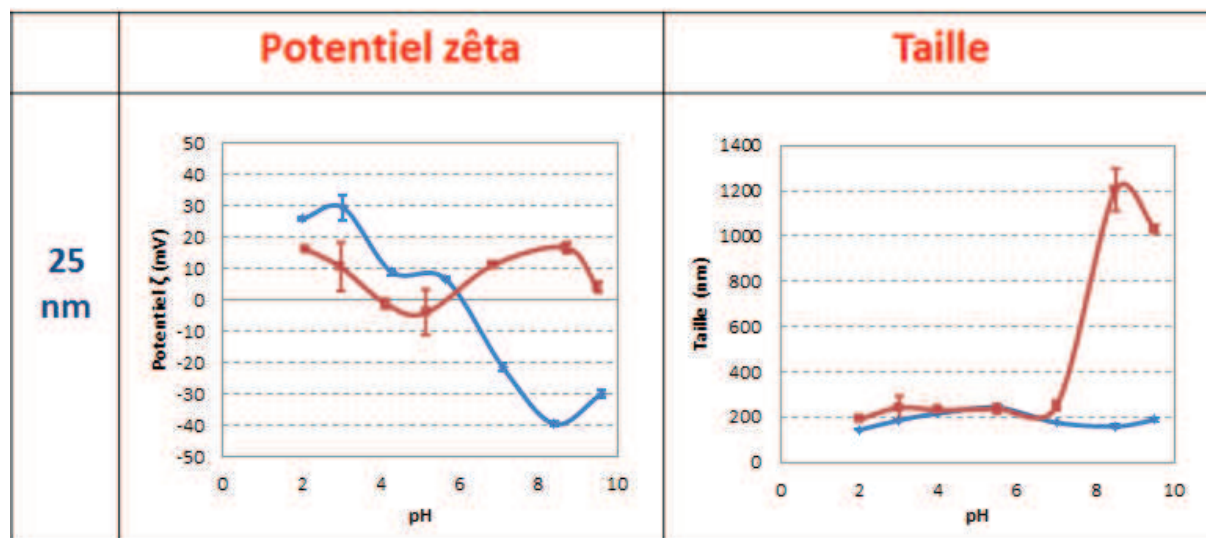
**Figure 3.7.** Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules de 25 nm à pH 4 et pH 9 : (■) dans de l'eau milliQ<sup>®</sup> et (◆) en bain dilué au 1/100<sup>ème</sup>.

En termes de charge de particules, on retient de ces analyses que quelle que soit la concentration en nanoparticules, le potentiel  $\zeta$  mesuré reste dans la gamme  $[-20\text{mV}; +40\text{mV}]$  traduisant des suspensions instables. Dans la gamme de concentrations étudiées, la concentration en particules ne semble pas influencer de manière marquée la charge des particules. Toutes les particules sont alors sujettes aux mêmes phénomènes de protonation/déprotonation et adsorption d'espèces ioniques. Ces phénomènes se produisent quelle que soit la concentration en particules et dépendent avant tout de la nature chimique de la particule comme l'atteste la littérature.

### c. Influence du pH et détermination du pH de charge nulle (p.c.n.)

L'acidité du bain est un des facteurs les plus influents sur la charge de particules. En effet, en changeant le pH de l'électrolyte, on modifie les étapes de protonation ou de déprotonation qui se produisent à la surface des nanoparticules.

La figure 3.8 présente l'évolution du potentiel zêta et de la taille des agglomérats en fonction du pH (entre 2 et 9,5) pour deux milieux : eau milliQ<sup>®</sup> d'une part, et bain d'électrodéposition dilué au 100<sup>ème</sup> d'autre part.



**Figure 3.8.** Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules en fonction du pH avec : (■) particules de 25 nm en bain dilué au 1/100<sup>ème</sup> (◆) particules de 25 nm en eau milliQ<sup>®</sup>.

En solution eau milliQ<sup>®</sup>, des valeurs de p.c.n. proches de 6 sont mesurées, conformes aux données de la littérature comprises entre 5,8 et 7,9 [Parks1965], [Hsu2004], [Buettner2010], [Ozawa2006]. On retrouve l'évolution classique du potentiel  $\zeta$  en fonction du pH pour des particules d'oxydes, avec des valeurs de potentiel positives pour des pH inférieurs au p.c.n. et l'inverse pour des pH supérieurs au p.c.n.

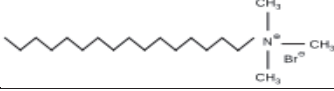
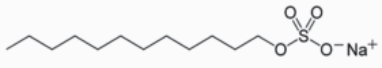
Par contre en bain dilué au 1/100<sup>ème</sup>, la tendance est modifiée avec des valeurs de potentiel  $\zeta$  quasiment toujours positives sur la plage de pH étudiée. Cette différence de comportement prouve l'importance des interactions qu'engagent les nanoparticules avec les ions du bain électrolytique. En outre, on notera à nouveau la présence d'agglomérats de grande taille à partir de pH voisins de 6, que l'on peut attribuer à la présence ou la persistance d'hydroxydes de zinc qui peuvent contribuer à la taille des agglomérats.

#### d. Effet de l'ajout de surfactants

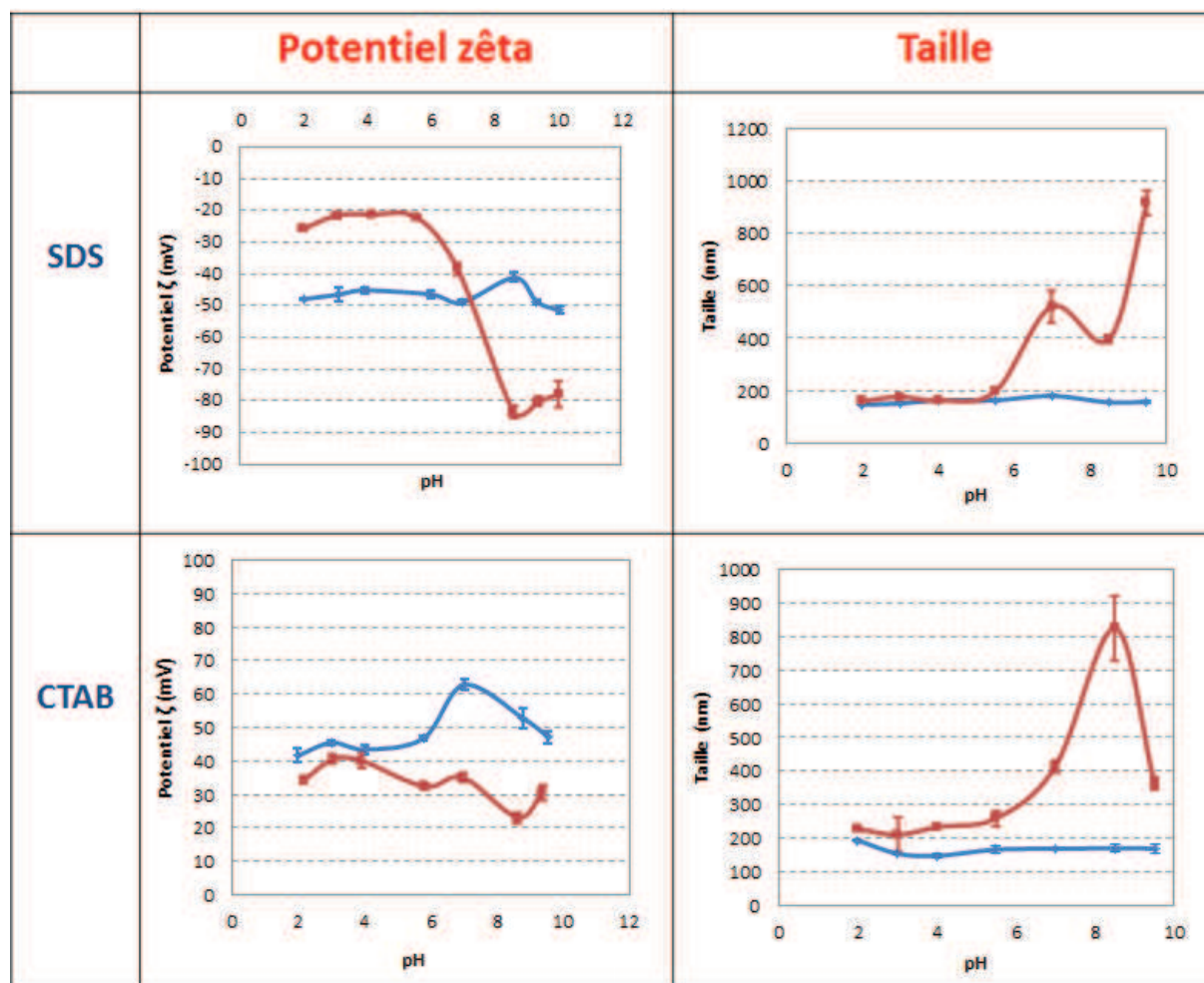
Afin d'améliorer la stabilité des bains électrolytiques bi-phasique, de nombreux surfactants sont utilisés et étudiés. Parmi ces surfactants, on distingue trois grandes catégories : les surfactants cationiques qui ont tendance à polariser positivement la surface des particules, les surfactants anioniques à l'effet opposé, et les surfactants non-ioniques sans influence directe sur la charge des particules.

Nous avons choisi d'évaluer l'impact de deux surfactants parmi les plus répandus : un surfactant anionique : le SDS (Sodium Dodécyl Sulfate ou SLS en anglais : Sodium Lauryl Sulfate) et un surfactant cationique : le CTAB (Cetyl TriAmmonium Bromide), tous deux ajoutés à des concentrations de 0,5 g/L comme conseillé dans la littérature. Les caractéristiques des deux surfactants sont données dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2.** Caractéristiques des deux types de surfactant étudiés.

Nom	CetylTriAmmonium Bromide (C.T.A.B.)	Sodium DodecylSulfate (S.D.S.)
Nomenclature		
Formule chimique	$C_{19}H_{42}NBr$	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	560	288
Dimension de la chaîne	$\approx 24 \text{ \AA}$	$\approx 17 \text{ \AA}$

La figure 3.9 présente l'influence des surfactants sur les paramètres potentiel zêta et agglomération des particules en fonction du pH dans les milieux eau milliQ<sup>®</sup> et bain dilué au 1/100<sup>ème</sup>.



**Figure 3.9.** Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules de 25 nm en fonction du pH avec deux surfactants différents (SDS anionique et CTAB cationique) : (◆) dans l'eau milliQ® et (■) en bain dilué au 1/100<sup>ème</sup>.

On constate comme attendu que la charge des particules devient positive suite à l'ajout de CTAB et négative en ajoutant le SDS.

La comparaison de cette figure avec la précédente montre toute l'influence qu'ont les surfactants sur la charge des particules. L'utilisation des surfactants permet, quel que soit le pH, d'atteindre des valeurs de potentiel  $\zeta$  proches voire supérieures à 30 mV en valeur absolue, critère correspondant à des suspensions considérées comme « stables ».

Avec le CTAB, les valeurs de potentiels zêta sont plus positives dans l'eau milliQ® que dans le bain dilué témoignant là encore de l'influence de la force ionique. Concernant la dimension des agglomérats, on atteint dans l'eau milliQ® des tailles relativement faibles de 150 et 200 nm, que l'on retrouve par ailleurs dans les mêmes conditions avec le SDS. En bain dilué, un pic d'agglomération est observé pour un pH proche 8, que l'on peut attribuer à la précipitation d'hydroxydes de zinc (donc pas d'effet mesurable sur la taille des agglomérats de particules).

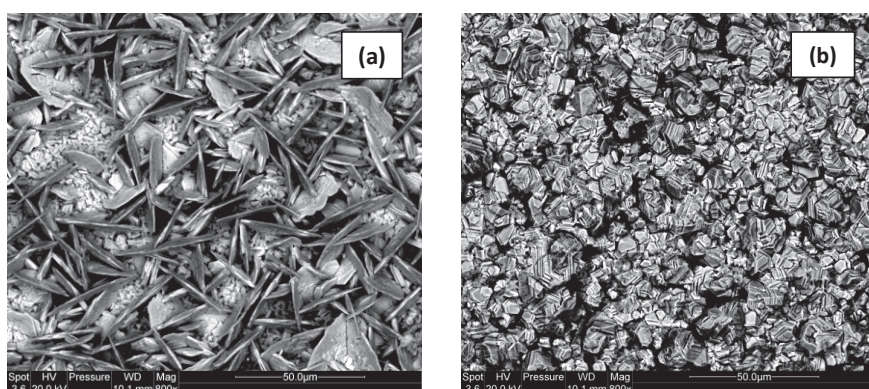
L'ajout de SDS conduit à des valeurs de potentiel  $\zeta$  fortement négatives qui laissent augurer des suspensions stables au-delà de pH 7. Par ailleurs certains auteurs affirment que les particules



chargées négativement auraient un effet favorable sur leur incorporation au sein de la matrice métallique car elles seraient ainsi attirées à la surface de l'électrode par la double couche (chargée positivement) de cations [Wünsche2004].

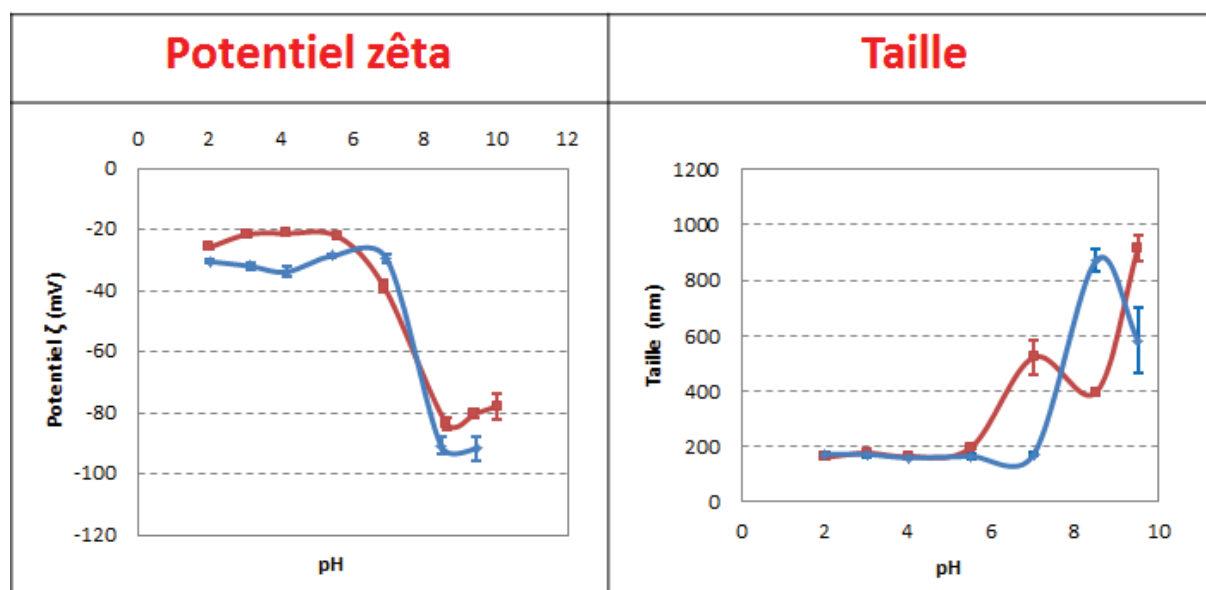
Pour notre bain expérimental, nous avons donc retenu le surfactant SDS et un pH de 9, correspondant à un potentiel zêta maximum, et une taille d'agrégats modérée autour de 400 nm.

Notre choix du surfactant a par ailleurs été conforté lors de tests par une morphologie de couche plus favorable pour le SDS qu'en présence de CTAB (fig. 3.10).



**Figure 3.10.** Comparaison des surfaces revêtues (en mode rétrodiffusé) de zinc élaborées en présence (a) de surfactant cationique CTAB et (b) de surfactant anionique SDS ( $J=30 \text{ mA/cm}^2$ ).

La nature du surfactant étant validée, il nous semblait opportun de déterminer l'influence de sa concentration sur la stabilité de la suspension obtenue. La concentration classiquement admise (0,5 g/L) a alors été comparée à un bain plus riche contenant 2,5 g/L de SDS (fig.3.11).



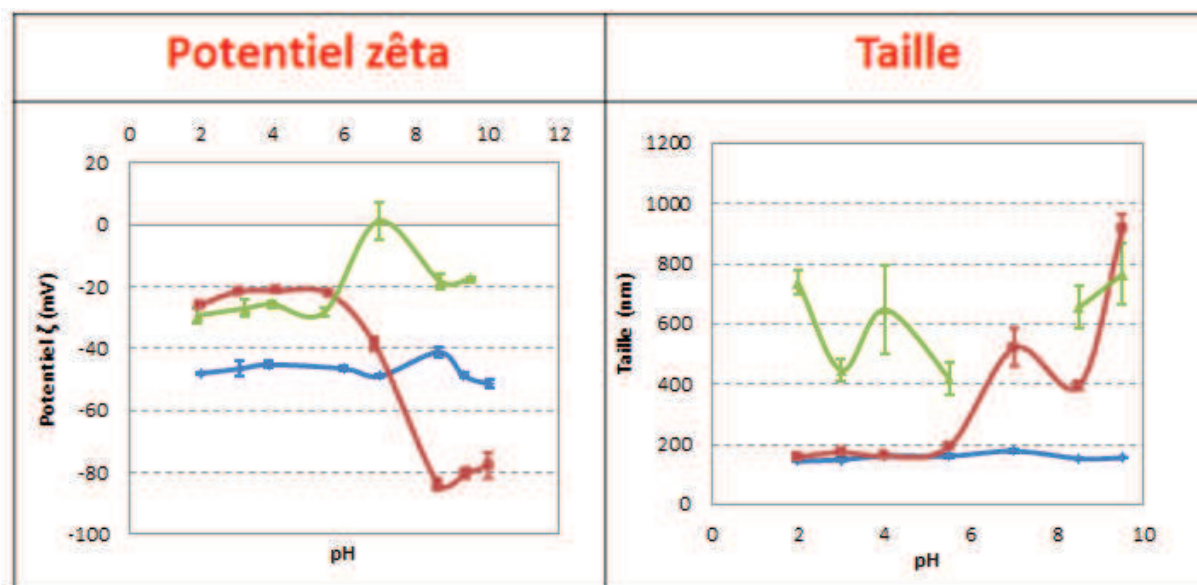
**Figure 3.11.** Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules de 25 nm en fonction du pH en bain dilué au 1/100<sup>ème</sup> en présence de surfactant SDS à deux concentrations différentes (■) 0,5 g/L en SDS et (◆) 2,5 g/L.

L'augmentation de la concentration en surfactant au-delà de 0,5 g/L ne change ainsi pas significativement les valeurs de potentiel zêta ni même l'évolution de la taille des agglomérats en fonction du pH. Ceci justifie le choix de travailler à la concentration de 0,5 g/L.

#### e. Effet combiné de la dilution du bain électrolytique et du surfactant : vers des conditions réalistes de dépôt

Le surfactant SDS ajouté à 0,5 g/L semblant être le plus intéressant d'après les résultats précédents, il nous a paru intéressant de voir si pour ces conditions optimisées, il était possible d'effectuer des mesures dans des conditions plus proches de notre bain réel, tout en sachant pertinemment que les mesures ainsi obtenues seraient associées à une marge d'incertitude bien plus grande qu'en bain dilué. Ceci nous a conduit à étudier l'influence de ce surfactant anionique pour différents taux de dilution du bain d'électrodéposition de référence : 1/1 (bain non dilué), 1/100 (dilution au centième). Les résultats apparaissent figure 3.12.





**Figure 3.12.** Evolution du potentiel zêta et de la taille des particules de 25 nm en présence de SDS (0,5 g/L) dans différentes conditions de dilution du bain (◆) eau milliQ<sup>®</sup>, (■) bain dilué au 1/100<sup>ème</sup>, (▲) bain non dilué (1/1)

En ce qui concerne le potentiel zêta, des valeurs négatives sont relevées pour les trois conditions quel que soit le pH, mettant ainsi en avant le rôle prédominant de la nature anionique du surfactant SDS sur la stabilité du bain. Pour les valeurs de pH acides, la charge des particules est stable et peu dépendante du pH. Les valeurs absolues sont moins élevées dans le cas des bains dilué et non-dilué en comparaison du milieu eau milliQ<sup>®</sup>, soulignant ainsi à nouveau l'influence majeure de la force ionique sur l'amplitude du potentiel zêta déjà observée précédemment). On remarque par ailleurs que les fortes valeurs absolues obtenues en milieu basique pour le bain dilué au 1/100<sup>ème</sup> sont atténuées dans le cas du bain non dilué (1/1), ce qui était prévisible. On peut là encore évoquer l'influence de la force ionique qui contracte la double couche électrique entourant les nanoparticules, et de ce fait diminue la valeur du potentiel zêta.

La distribution des tailles de particules est quelque peu erratique pour le bain non dilué, en raison principalement d'une fiabilité de la mesure rendue incertaine par une turbidité de la solution limite. Pour autant, les tailles d'agglomérats obtenus sont relativement élevées pour les milieux alcalins. Nous expliquons cette augmentation de la taille des particules par la précipitation de  $\text{Zn(OH)}_2$ . En effet, un calcul s'appuyant sur la valeur de la constante de produit de solubilité  $K_s$  de  $4,12 \times 10^{-17}$  pour  $\text{Zn(OH)}_2$  révèle un pH de début de précipitation de 6 pour le bain de référence ( $[\text{Zn}^{2+}] = 0,45 \text{ mol/L}$ ) et de 7 en bain dilué [Lide1995].

Ainsi l'augmentation critique de la taille des agglomérats pour les solutions alcalines pourrait être due à la précipitation de  $\text{Zn(OH)}_2$  dans le bain, expliquant par ailleurs la dispersion des valeurs obtenues dans ce domaine de pH.

## Bilan, Bain expérimental retenu

L'élaboration des revêtements composites via des bains monophasiques s'est avérée extrêmement complexe en raison d'une précipitation préférentielle de l'hydroxyde de zinc au dépend de l'hydroxyde de cérium qui nous intéressait.

Nous nous sommes donc tournés vers une électrodéposition plus « traditionnelle » à partir de bains bi-phasiques. Le critère-clé devient alors la dispersion des particules dans le bain, que nous avons estimée par zétamétrie. L'étude de la charge de surface des particules par électrophorèse nous a permis d'identifier deux paramètres particulièrement influents sur la stabilité des bains bi-phasiques que sont, l'acidité du milieu d'une part, la nature et concentration du surfactant d'autre part. Le bain électrolytique optimisé est ainsi basique, additionné de SDS à 0,5 g/L. Dans ces conditions en effet, les valeurs de potentiel zêta obtenues lors de nos premières mesures (en bain dilué) sont les plus élevées.

Concernant les conditions de charge de surface les plus favorables à l'incorporation des particules pendant la croissance du film, deux théories sont discutées. Certains auteurs [Benea2001, Ger2004] affirment, et c'est la théorie la plus répandue, que les particules doivent être chargées positivement pour être attirées par la cathode polarisée négativement. Par contre d'autres auteurs affirment que les particules doivent être chargées négativement afin d'être attirées par la double couche à la surface de la cathode chargée positivement [Wünsche2004]. Dans notre cas, nous nous plaçons dans cette dernière hypothèse, l'emploi du SDS rendant la surface des particules négative.

Les mesures en bain non dilué montrent que la charge de surface est sensiblement la même en présence de SDS quelle que soit l'acidité du milieu. Ces mesures ont été réalisées *a posteriori* de notre sélection du bain et sont associées à de fortes incertitudes liées aux mesures en bains très conducteurs. Cependant le signe ainsi que la tendance générale de l'évolution du potentiel zêta sont censés ne pas être modifiés par la force ionique du milieu [Kosmulski2007, Thiemig2008]. Concernant la taille des agglomérats, les résultats ne correspondent pas toujours à la relation attendue entre des particules fortement chargées et des agglomérats de petite taille. Ceci est très vraisemblablement un artéfact lié à la chimie du bain et à la présence à pH basique d'une faible quantité d'hydroxydes de zinc résiduelle alors que la majorité des ions zinc ont été complexés par l'ammoniac. Cependant nous privilégions un potentiel zêta très négatif et maintenons donc un bain basique, partant du principe que les agrégats seront disloqués par l'utilisation *in situ* des ultrasons dans la suspension pendant le processus d'électrodéposition.

Ce travail d'optimisation du bain électrolytique nous a donc permis de sélectionner le surfactant et les conditions de pH nous paraissant les plus propices pour l'élaboration des revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub>. Le bain et les conditions suivantes ont été retenus :

<p><b>ZnCl<sub>2</sub> 0,45 mol/L</b>  <b>NH<sub>4</sub>Cl 1,5 mol/L</b>  <b>Surfactant SDS 0,5 g/L</b>  <b>pH 9</b></p>
--

C'est à ce bain optimisé que les nanoparticules commerciales de cérine sont ajoutées préalablement à l'électrodéposition des revêtements décrite dans le chapitre suivant.

## Références

- [Badawy2010]** A.M.E. Badawy, T.P. Luxton, R.G. Silva, K.G. Scheckel, M.T. Suidan, T.M. Tolaymat (2010) Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions. *Environmental Science & Technology* 44(4):1260-1266
- [Balathandan1994]** S. Balathandan, S.K. Seshadri (1994) Polarization behavior of nickel-based electrocomposites. *Metal Finishing* 92(2):49-50
- [Benea2001]** L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Galland (2001) Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings. *Journal of The Electrochemical Society* 148(7):C461-C465
- [Bourja2012]** L. Bourja (2012) Étude du système  $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  pour applications catalytiques et conductimétriques. Thèse Sciences des Matériaux - Université de Toulon et du Var Université Ibn Zohr d'Agadir: IM2NP, 2011- <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00659119>
- [Buettner2010]** K.M. Buettner, C.I. Rinciog, S.E. Mylon (2010) Aggregation kinetics of cerium oxide nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 366(1–3):74-79
- [Cârâc2004]** G. Cârâc, L. Benea, C. Iticescu, T. Lampke, S. Steinhäuser, B. Wielage (2004) Codeposition of Cerium Oxide With Nickel and Cobalt: Correlation Between Microstructure And Microhardness. *Surface Engineering* 20(5):353-359
- [Chafi2007]** Z. Chafi, N. Keghouche, C. Minot (2007) DFT study of Ni- $\text{CeO}_2$  interaction: Adsorption and insertion. *Surface Science* 601(11):2323-2329
- [Ger2004]** M.-D. Ger (2004) Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants. *Materials Chemistry and Physics* 87(1):67-74
- [Gotte2004]** A. Gotte, K. Hermansson, M. Baudin (2004) Molecular dynamics simulations of reduced  $\text{CeO}_2$ : Bulk and surfaces. *Surface Science* 552(1-3):273-280
- [Hanaor2012]** D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, C.C. Sorrell (2012) The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of  $\text{ZrO}_2$ . *Journal of the European Ceramic Society* 32(1):235-244
- [Hayashi1993]** H. Hayashi, S.y. Izumi, I. Tari (1993) Codeposition of  $\alpha$ -Alumina Particles from Acid Copper Sulfate Bath. *Journal of The Electrochemical Society* 140(2):362-365
- [Hsu2004]** J.-P. Hsu, A. Nacu (2004) An experimental study on the rheological properties of aqueous ceria dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 274(1):277-284
- [Hunter1981]** R.J. Hunter in *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic press London, 1981.

- [Jiang2009]** J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas (2009) Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research* 11(1):77-89
- [Jolivet1994]** J.-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, in: *De la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*, InterÉditions, Paris, 1994, pp. 281-283.
- [Karbasi2012]** M. Karbasi, N. Yazdian, A. Vahidian (2012) Development of electro-co-deposited Ni-TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 207(0):587-593
- [Kosacki2002]** I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, P. Colomban (2002) Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society* 85(11):2646-2650
- [Kosmulski2007]** M. Kosmulski, P. Dahlsten, P. Próchniak, J.B. Rosenholm (2007) Electrokinetics at high ionic strengths: Alumina. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301(1-3):425-431
- [Lide1995]** D.R. Lide (1995) *Handbook of Chemistry and Physics 1913-1995*. 75th edition
- [Mai2005]** H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan (2005) Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 109(51):24380-24385
- [Mangam2010]** V. Mangam, S. Bhattacharya, K. Das, S. Das (2010) Friction and wear behavior of Cu-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings synthesized by pulsed electrodeposition. *Surface and Coatings Technology* 205(3):801-805
- [Maric2004]** R. Maric, M. Oljaca, B. Vukasinovic, A.T. Hunt (2004) Synthesis of Oxide Nanopowders in NanoSpraySM Diffusion Flames. *Materials and Manufacturing Processes* 19(6):1143-1156
- [Milt2003]** V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla (2003) Abatement of diesel exhaust pollutants: NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* 220(2):424-432
- [Ozawa2006]** M. Ozawa, M. Hattori (2006) Ultrasonic vibration potential and point of zero charge of some rare earth oxides in water. *Journal of Alloys and Compounds* 408-412(0):560-562
- [Parks1965]** G.A. Parks (1965) The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews* 65(2):177-198
- [Pighini2007]** C. Pighini, D. Aymes, N. Millot, L. Saviot\* (2007) Low-frequency Raman characterization of size-controlled anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders prepared by continuous hydrothermal syntheses. *Journal of Nanoparticle Research* 9(2):309-315
- [Ranganatha2012]** S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, M.K.P. kumar (2012) Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 208(0):64-72

- [Saitzek2008]** S. Saitzek, J.F. Blach, S. Villain, J.R. Gavarri (2008) Nanostructured ceria: a comparative study from X-ray diffraction, Raman spectroscopy and BET specific surface measurements. *physica status solidi (a)* 205(7):1534-1539
- [Sayle2002]** D.C. Sayle, S.A. Maicananu, G.W. Watson (2002) Atomistic models for CeO<sub>2</sub> (111),(110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized zirconia. *Journal of the American Chemical Society* 124(38):11429-11439
- [Thiemig2008]** D. Thiemig, A. Bund (2008) Characterization of electrodeposited Ni–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 202(13):2976-2984
- [truffault2010]** L. truffault (2010) Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Thèse de doctorat:55
- [Vathsala2011]** K. Vathsala, T.V. Venkatesha (2011) Zn–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science* 257(21):8929-8936
- [Verwey1947]** E.J.W. Verwey (1947) Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 51(3):631-636
- [Wang2003]** Z.L. Wang, X. Feng (2003) Polyhedral shapes of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* 107(49):13563-13566
- [Wünsche2004]** F. Wünsche, A. Bund, W. Plieth (2004) Investigations on the electrochemical preparation of gold-nanoparticle composites. *Journal of Solid State Electrochemistry* 8(3):209-213
- [Xue2010]** Y.-J. Xue, H.-B. Liu, M.-M. Lan, J.-S. Li, H. Li (2010) Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni–CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating. *Surface and Coatings Technology* 204(21–22):3539-3545
- [Zhang2004]** F. Zhang, Q. Jin, S.-W. Chan (2004) Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape. *Journal of applied physics* 95(8):4319-4326

# **Chapitre IV**

## **Revêtements nanocomposites élaborés sous courant continu**

—

## **synthèse et caractérisation**

## SOMMAIRE CHAPITRE IV

I. Approche cinétique de la phase de dépôt .....	- 108 -
1. Analyse des courbes de voltammétrie cyclique .....	- 108 -
a. Influence des particules sur les mécanismes réactionnels.....	- 108 -
b. Voltammétrie en présence d'un bullage d'argon.....	- 110 -
c. Influence du pH sur les mécanismes de dépôt .....	- 111 -
2. Influence des particules sur le rendement de dépôt .....	- 113 -
II. Caractérisation métallurgique et analyse microstructurale (MEB-EDS et DRX).....	- 114 -
1. Détermination du taux de céline : analyse EDS .....	- 114 -
2. Morphologie des revêtements composites à matrice métallique .....	- 115 -
3. Caractérisation de la microstructure par diffraction des rayons X .....	- 118 -
III. Distribution des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche .....	- 120 -
1. Analyse chimique des revêtements par SDL et SIMS .....	- 121 -
2. Vers une observation directe des particules.....	- 125 -
a. À l'échelle mesoscopique, par sonde ionique focalisée .....	- 125 -
b. A l'échelle microscopique, par analyse MET des coupes préparées par ultramicrotomie .	- 126 -
Conclusion .....	- 132 -
Références.....	- 133 -

Comme expliqué dans les chapitres 2 et 3, nous avons cherché à optimiser les conditions d'élaboration de façon à améliorer la dispersion des particules dans la suspension et favoriser leur incorporation. Ceci nous a conduits à proposer des conditions de dépôt rappelées dans le tableau 4.1 avec notamment un pH basique (voisin de 9) et l'utilisation d'un surfactant anionique (SDS). Ces conditions optimisées ont été utilisées pour élaborer des dépôts sous courant continu qui sont ensuite caractérisés par différentes techniques d'analyse physique et physico-chimique.

**Tableau 4.1.** Conditions d'électrodéposition sous courant continu

<b>Composition</b>	ZnCl <sub>2</sub> 0,45 mol/L ; NH <sub>4</sub> Cl 1,5 mol/L ; SDS 0,5 g/L ; CeO <sub>2</sub> (nanoparticules) 0 à 25 g/L
<b>pH</b>	9
<b>Densité de courant</b>	30 mA/cm <sup>2</sup>

Les dépôts ont été réalisés avec une densité de courant de 30 mA/cm<sup>2</sup> et sous ultrasons. Comme évoqué dans le chapitre 2, le choix de cette densité de courant se base d'une part sur l'étude bibliographique et d'autre part sur nos premiers essais expérimentaux. En effet les densités de courant utilisées pour l'électrodéposition de composites à matrice zinc sont comprises entre 20 à 40 mA/cm<sup>2</sup> [Praveen2008, Ranganatha2012, Vlasa2010]. Cette densité de courant est par ailleurs un bon compromis entre des densités de courants faibles (10 mA/cm<sup>2</sup>) qui induisent des temps de dépôt longs, et des densités de courant plus importantes (>50 mA/cm<sup>2</sup>) qui favorisent la réaction d'évolution de l'hydrogène, préjudiciable à la qualité des revêtements.



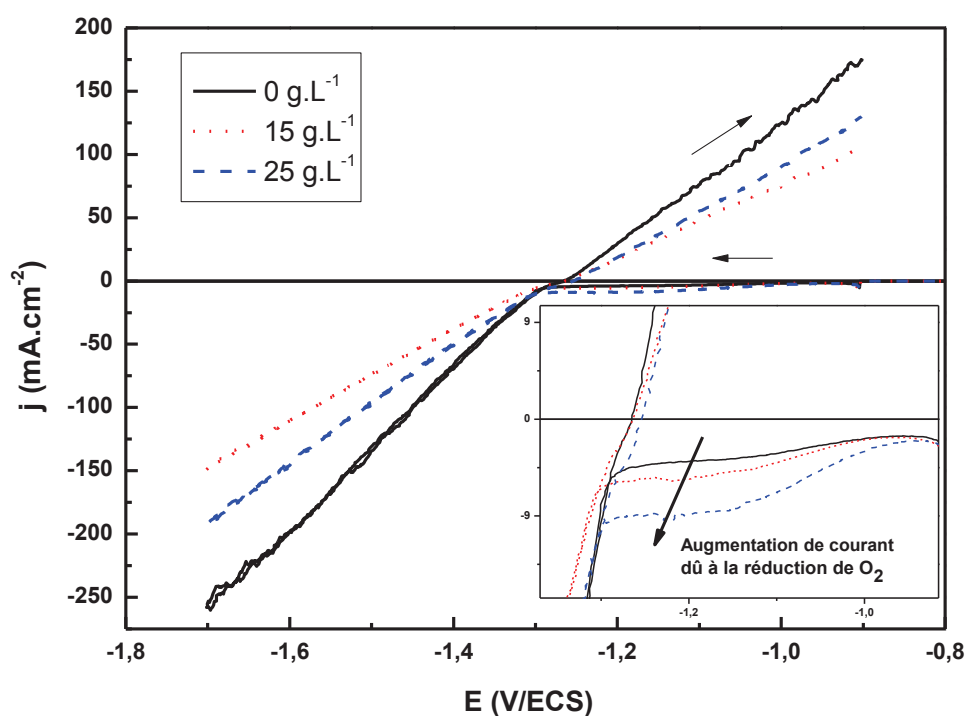
# I. Approche cinétique de la phase de dépôt

L'étude des mécanismes de réaction a été réalisée par voltammétrie cyclique afin de mieux comprendre l'influence que pourraient avoir les particules en suspension sur les mécanismes électrochimiques. Lors des premiers essais d'électrodéposition de revêtements, des calculs de rendements ont été réalisés par mesure gravimétrique avant et après dépôts (dépôts laissés deux jours sous dessiccateur). Le rendement est déterminé par le rapport entre la masse réellement déposée sur la masse théorique calculée à partir de la charge délivrée lors de la formation du revêtement.

## 1. Analyse des courbes de voltammétrie cyclique

### a. Influence des particules sur les mécanismes réactionnels

La figure 4.1 présente les courbes de voltammétrie cyclique réalisées dans le bain d'électrodéposition avec trois concentrations différentes en nanoparticules : 0 g/L, 15 g/L et 25 g/L. Les voltammogrammes cycliques ont été réalisés selon un balayage de -0,9 à -1,7 volts par rapport à ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s, sans application d'ultrasons. L'influence des nanoparticules de cérine sur les mécanismes électrochimiques est ainsi étudiée.



**Figure 4.1.** Voltammogrammes cycliques réalisés avec 0, 15 et 25 g/L de nanoparticules. L'insert présente un grandissement de la zone [-1,4 ; -0,9] V/ECS correspondant à la contribution de la réaction de réduction de l'oxygène dissous.

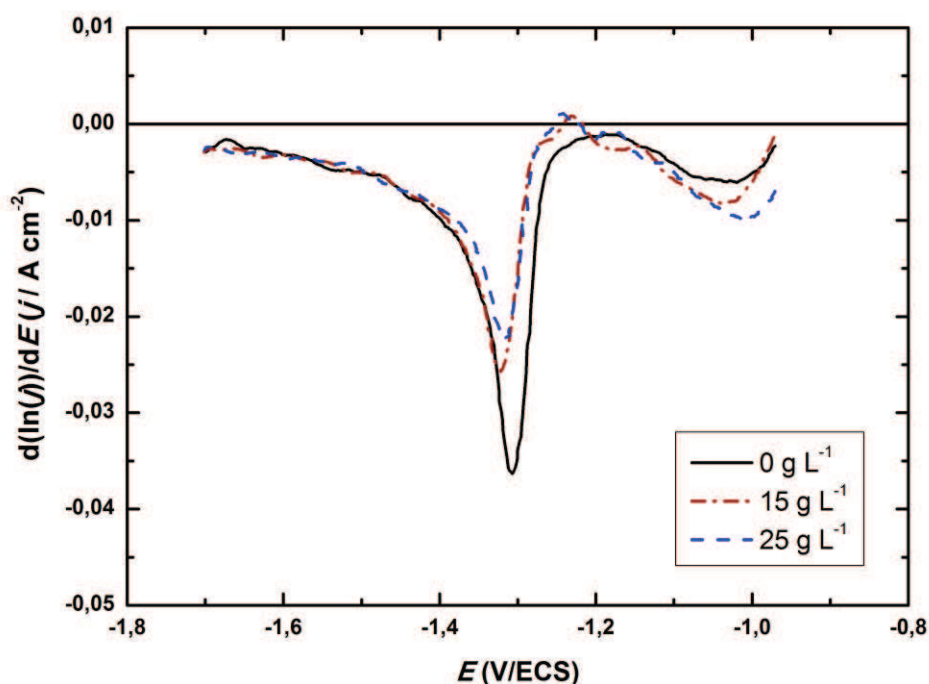
Une influence des particules sur les phénomènes et cinétiques électrochimiques est constatée sur les voltamogrammes (figure 4.1), tant sur la réduction de l'oxygène dissous que sur la réduction du zinc pour de plus fortes surtensions cathodiques.

Concernant la réduction de l'oxygène, on constate que le courant dû à la réduction de l'oxygène augmente de manière assez marquée avec l'augmentation de la concentration en particules dans le bain (plateau à environ  $-4 \text{ mA/cm}^2$  pour un bain sans particules, environ  $-9 \text{ mA/cm}^2$  pour 25 g/L en particules). Bourja explique un tel phénomène par une possible adsorption d'oxygène à la surface des particules [Bourja2012]. L'oxygène serait ensuite libéré lors de l'adsorption des particules sur la cathode. Ainsi la présence des particules favorise la réaction de réduction de l'oxygène dissous ce qui pourrait induire des modifications du rendement cathodique en présence de particules, compte – tenu de la densité de courant utilisée.

Les densités de courant obtenues en présence de particules sont plus faibles que celles relevées pour le bain exempt de cérine. On peut expliquer cet effet par le fait que les particules non conductrices peuvent bloquer la surface de l'électrode et donc isoler la réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur certains endroits de la cathode. Pour une concentration de 25 g/L, nous avons observé une augmentation des densités de courant par rapport à la condition à 15 g/L, se rapprochant ainsi des valeurs obtenues à 0 g/L. Nous supposons que pour les teneurs élevées de particules (comme 25 g/L), les phénomènes d'agglomération et de sédimentation sont plus marqués (d'autant plus que les voltammétries cycliques sont réalisées sans application d'ultrasons pour limiter des interférences). Ces phénomènes réduiraient la fraction volumique de particules libres dans le bain, limitant ainsi leur adsorption à la surface de la cathode et son effet bloquant.

Il est à noter que des résultats contradictoires dans la littérature ont été présentés au sujet des interprétations des résultats de voltammétries cycliques en bain contenant des particules. Certains auteurs évoquent des densités de courant plus élevées lorsque la concentration en particules augmente, du fait d'une possible adsorption de cations métalliques à la surface des renforts [Ataee-Esfahani2009, Benea2001]. D'autres évoquent le fait que les particules peuvent bloquer la surface de la cathode et diminuer les densités de courant [Vaezi2008]. Comme on le voit avec nos résultats, ces phénomènes semblent complexes et dépendre de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci, les plus importants pourraient être la nature des particules, la nature et la composition du bain d'électrodéposition et enfin la concentration en particules.

La figure 4.2 obtenue à partir de la dérivée de la courbe de la figure 4.1, présente les pentes des voltammétries cycliques en fonction du potentiel. Cette représentation met en évidence les mécanismes mis en jeu lors de la réduction des espèces.



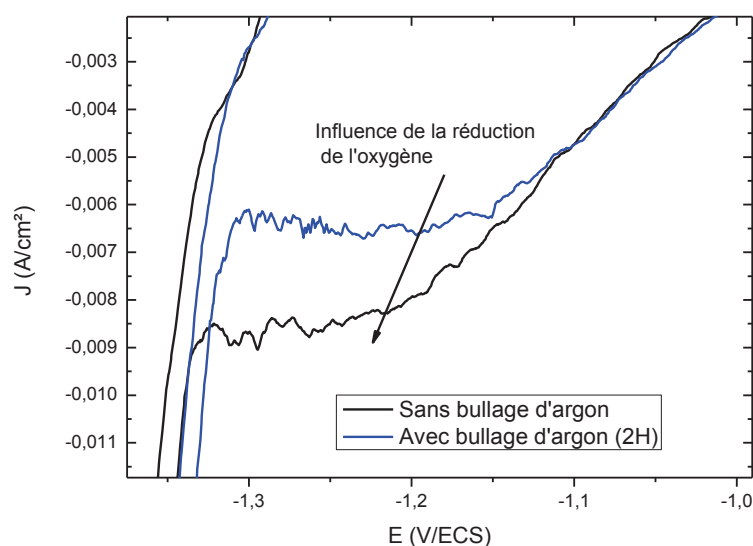
**Figure 4.2.** Dérivé des courbes de voltammétrie cyclique de la figure 4.1

Quelle que soit la teneur en nanoparticules, deux pics à environ -1,0 et -1,3 V/ECS sont détectés traduisant respectivement la réduction de l'oxygène d'une part et la réduction des composés de  $\text{Zn}^{2+}$  d'autre part. La présence des particules ne semblent donc pas affecter de manière significative les mécanismes.

#### **b. Voltammétrie en présence d'un bullage d'argon**

Afin de mieux comprendre l'augmentation de la densité de courant associée au palier de réduction de l'oxygène dissous en présence de particules, nous avons renouvelé ces mesures électrochimiques dans un bain contenant 25 g/L de particules avec un bullage préalable d'argon et sous ciel d'argon. Le bullage d'argon a été réalisé pendant 2 heures et un léger bullage est maintenu lors de la voltammétrie cyclique. Sur la figure 4.3, le plateau dû à la réduction de l'oxygène dissous atteint une densité de courant voisine de 9 mA/cm<sup>2</sup>, comme mentionné précédemment. Après désaération, cette densité de courant chute pour atteindre environ 6 mA/cm<sup>2</sup>. Cette diminution de la densité de courant limite de réduction de l'oxygène dissous suggère donc une influence des particules sur cette réaction. En effet, nos résultats sont concordants avec des travaux de la littérature qui indiquent une adsorption conséquente de l'oxygène par des particules de cérine [Descorme2000, Mamontov2000]. Au voisinage de l'interface substrat/solution, les particules libèrent les molécules adsorbées contribuant alors à une augmentation de la concentration locale en  $\text{O}_2$ . À noter que le palier à 6 mA/cm<sup>2</sup> toujours présent après désaération est dû à la réduction de  $\text{O}_2$  résiduel qui n'a pas été

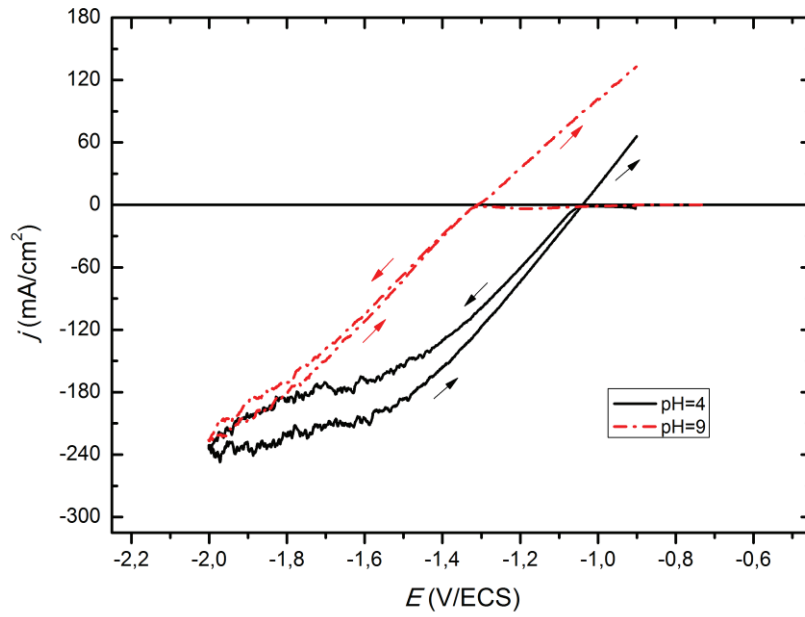
totale éliminé par le bullage d'argon où à l' $O_2$  adsorbé sur les particules qui est plus difficile à désorber.



**Figure 4.3.** Influence de la désaération du bain sur les courbes de voltammétrie cyclique réalisée en bain à 25 g/L de particules dans la zone de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène dissous

### c. Influence du pH sur les mécanismes de dépôt

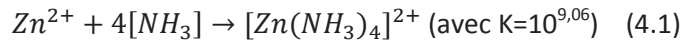
De manière à identifier le rôle de la complexation du zinc par l'ammoniac dans nos conditions de dépôts en milieu alcalin, nous avons comparé nos résultats de voltammétrie avec ceux réalisés en bain acide (pH proche de 4), pour lequel la complexation par l'ammoniac n'a pas lieu. Les résultats sont présentés figure 4.4. On remarque que le potentiel de dépôt du zinc est déplacé vers des valeurs plus négatives en milieu alcalin (-1,3 V/ECS à pH 9 et -1,03 V/ECS à pH voisin de 4). Une surtension plus élevée est donc nécessaire afin de « décomplexer » les complexes entre zinc et ammoniac et permettre la formation du dépôt de zinc métallique. Les mécanismes de dépôt du zinc semblent quasi inchangés, puisque les pentes des courbes  $i(E)$  sont les mêmes : les vitesses de formation des films sont quasi-identiques.



**Figure 4.4.** Courbes de voltammétrie cyclique tracées en bain sans particules à pH 4 et 9 (alcalin – complexation avec l’ammoniac)

En pH alcalin, la valeur de -1,3V/ECS correspond à une valeur de potentiel qui se rapproche de la valeur déduite des considérations thermodynamiques.

En effet, si on considère la réaction de complexation suivante:



Alors le potentiel d’équilibre de la réaction est :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]}{K * [\text{NH}_3]^4} \quad (4.2)$$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] - 0,06 * \log K - 0,06 * \ln ([\text{NH}_3]^4) \quad (4.3)$$

$$\text{A.N.: } E_{eq} = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log(0,45) - \frac{0,06}{2} * 9,06 - 0,06 * \log(1,05^4)$$

$$E_{eq} = -1,07V_{ESH}$$

$$E_{eq} = -1,32V_{ECS}$$

L’étude par voltammétrie cyclique a donc permis d’identifier les principaux mécanismes mis en jeu lors de l’électrodéposition des composites à matrice zinc. L’incorporation de particules ne semble pas induire de modification des mécanismes de dépôt du zinc. En revanche, la réduction de l’oxygène dissous est amplifiée par la présence des nanoparticules.

Cette influence des nanoparticules de cérine sur les réactions, pourrait avoir un impact sur les rendements d'électrodéposition, ce que nous avons cherché à étudier et qui est présenté dans le paragraphe suivant.

## 2. Influence des particules sur le rendement de dépôt

Les rendements obtenus avec des concentrations en particules de 0 à 25 g/L sont présentés dans le tableau 4.2. En l'absence de particules, le rendement cathodique est estimé à 74%, ce qui est inférieur aux valeurs présentées dans la littérature pour l'électrodéposition du zinc qui avoisinent les 95% [Frazer1986], cette différence peut trouver son origine dans les conditions de bain (complexation) et/ou l'application des ultrasons. Dans la plage de 5 à 20 g/L de particules, les valeurs de rendement sont similaires et sont compris entre 40 et 46%. Au-delà de 25 g/L, une nouvelle altération du rendement est observée.

Ces rendements diminués ont été pris en compte pour corriger les temps de dépôt afin d'obtenir des revêtements d'épaisseur similaire. Avec une concentration de 25 g/L par exemple, le temps de déposition a été fixé à 30 min (au lieu de 13 min à 0 g/L).

**Tableau 4.2.** Rendements d'électrodéposition obtenus pour différentes concentrations en nanoparticules dans le bain (avec SDS et application des ultrasons)

Concentration en nanoparticules de CeO <sub>2</sub>	0 g/L	5 g/L	10 g/L	15 g/L	20 g/L	25 g/L
Rendements moyens (%)	74 ± 13 %	46 ± 11 %	44 ± 11 %	40 ± 4 %	45 ± 10 %	31 ± 5 %

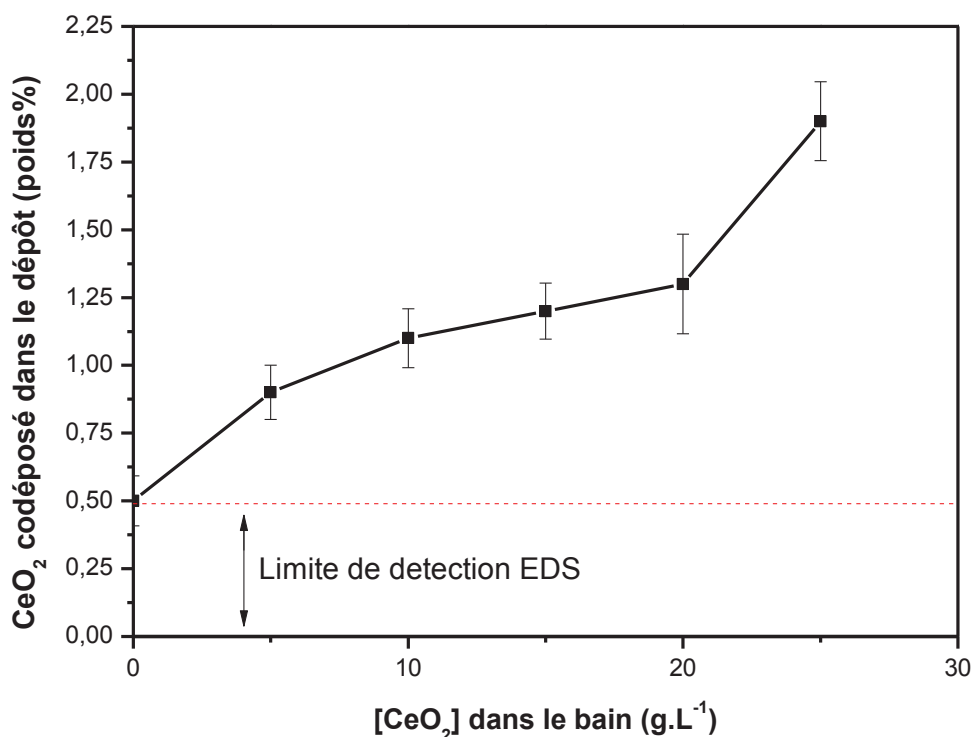
La présence combinée du surfactant et des ultrasons peut avoir une influence dans cette diminution du rendement, mais c'est bien la présence de particules qui induit une forte décroissance du rendement cathodique. Si l'on se reporte à la littérature, cette baisse pourrait être attribuée à l'adsorption des particules à la surface de la cathode qui modifierait sa surface active comme l'évoque Webb pour une matrice nickel [Webb1994]. Nous appuyant sur les voltammogrammes précédents, nous retenons une autre hypothèse. Celle-ci se base sur l'impact de l'adsorption de l'oxygène dissous sur les particules. Comme nous l'avons vu, les densités de courant de réduction de l'oxygène pour un bain à 25 g/L peuvent atteindre des valeurs de 9 mA/cm<sup>2</sup> pour les forts taux de chargement, ce qui est non négligeable lorsque les dépôts en mode galvanostatique sont réalisés à une densité de courant de 30 mA/cm<sup>2</sup>. La contribution de courant pris pour la réduction de l'oxygène dissous ne sert ainsi plus à la réduction du zinc, il est donc nécessaire d'augmenter les temps de déposition afin de délivrer, pour les différentes configurations, la même charge nécessaire à la formation d'un dépôt de zinc d'environ 10 µm.

## II. Caractérisation métallurgique et analyse microstructurale (MEB-EDS et DRX)

### 1. Détermination du taux de cérine : analyse EDS

Afin d'évaluer le taux de nanoparticules de cérine insérées dans les revêtements obtenus, nous nous sommes concentrés sur la technique de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS). Cette technique est la plus couramment utilisée pour évaluer le taux de codéposition en renfort de revêtements composites, comme l'évoque Gomes dans sa revue [Gomes2011]. L'EDS ne peut être considérée que pour des analyses semi-quantitatives à cause des limitations techniques (volume de matière analysée, limite de détection voisine du pourcent en poids en général...). Cette technique peut être utilisée en surface et également le long de coupes transverses pour les revêtements composites. Les résultats présentés dans ce mémoire font état de mesures en surface, les taux détectés en coupes transverses étant extrêmement faibles. Comme évoqué dans le chapitre 2, nous avons choisi de réaliser les analyses à un grossissement bien défini, à 5 endroits différents, permettant ainsi d'avoir une valeur moyenne sur 5 valeurs significatives, lorsque beaucoup d'articles limitent leur analyse statistique à 3 mesures seulement [Bund2007]. Ces mesures statistiques permettent d'avoir une estimation de la teneur d'incorporation et de comparer les échantillons entre eux.

La teneur en particules mesurée par EDS est présentée en figure 4.5, pour des revêtements composites obtenus à partir de bains de concentration en nanoparticules 0 à 25 g/L. Pour chaque condition d'élaboration, 5 échantillons ont été réalisés et les teneurs de cérine estimées traduisent une bonne reproductibilité.



**Figure 4.5.** Evolution du taux de cérite détectée par EDS dans le revêtement composite en fonction de la concentration en nanoparticules dans le bain.

On remarque, ce qui est souligné par l'immense majorité des travaux dans ce domaine et présenté dans le chapitre 1, que l'enrichissement en particules augmente avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules dans le bain. Ayant réalisé quelques essais complémentaires en faisant varier d'autres paramètres (densité de courant par exemple) sans observer de tendance majeure sur les teneurs de codéposition, nous pouvons conclure que le taux de chargement en renfort est donc le principal paramètre régissant l'incorporation des nanoparticules dans la matrice.

## 2. Morphologie des revêtements composites à matrice métallique

Les images réalisées en mode rétrodiffusées sont présentées en figure 4.6, correspondant à 3 concentrations différentes en particules : 0 g/L (a), 15 g/L (b) et 25 g/L (c).

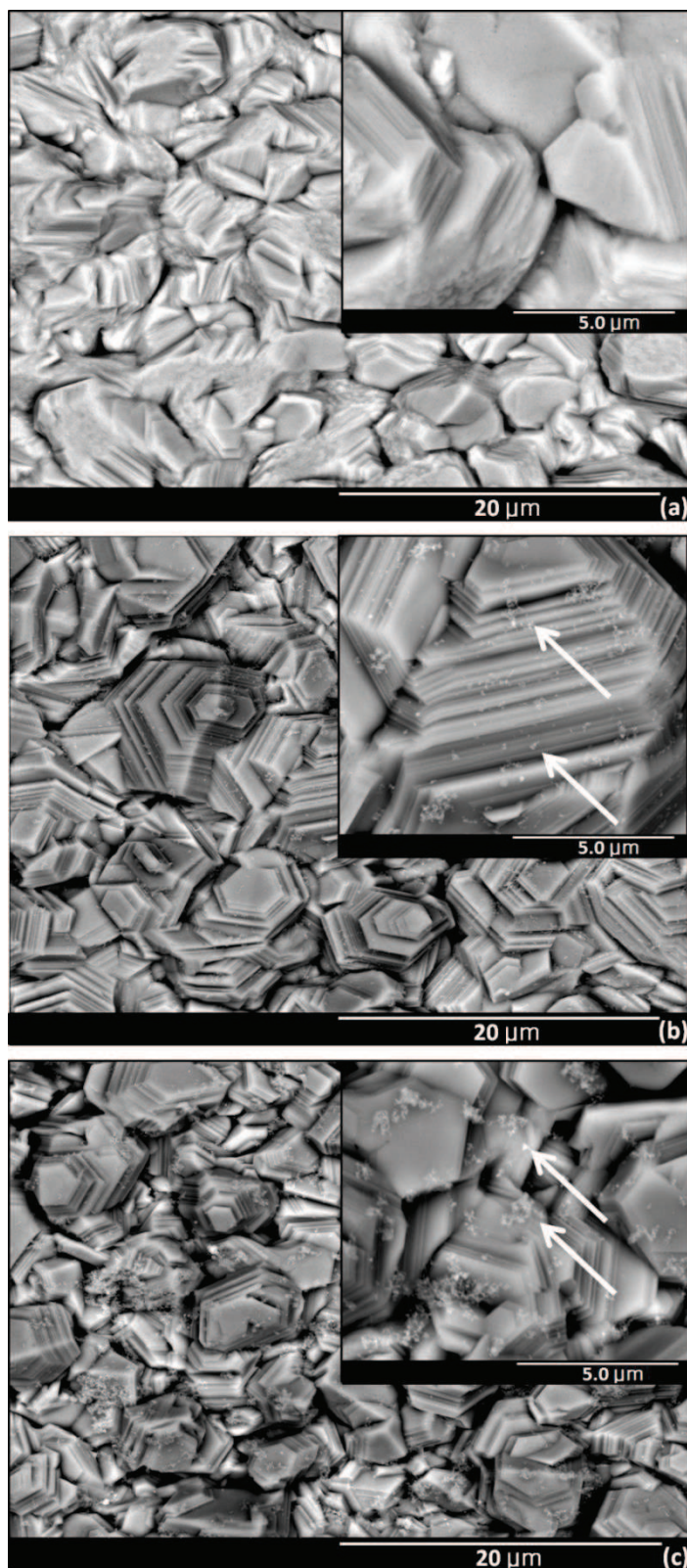
L'observation MEB des échantillons nous a permis de confirmer la présence de particules en surface de l'échantillon. Celles-ci sont majoritairement isolées ou présentes sous forme de petits agglomérats dont les dimensions vont de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. On peut donc conclure que l'utilisation conjointe d'un bain alcalin contenant le surfactant anionique SDS



et l'application d'ultrasons permet de limiter l'agglomération des nanoparticules. Sans ces deux paramètres, les agglomérats de particules peuvent atteindre des dimensions de plusieurs microns.

Par ailleurs, il apparaît que les nanoparticules (blanches, mises en évidence par les flèches sur les clichés à plus fort grossissement), sont préférentiellement adsorbées sur les arêtes des plaquettes hexagonales. Cette tendance avait déjà été décrite par Kondo avec un système Zn-SiO<sub>2</sub> [Kondo2000].

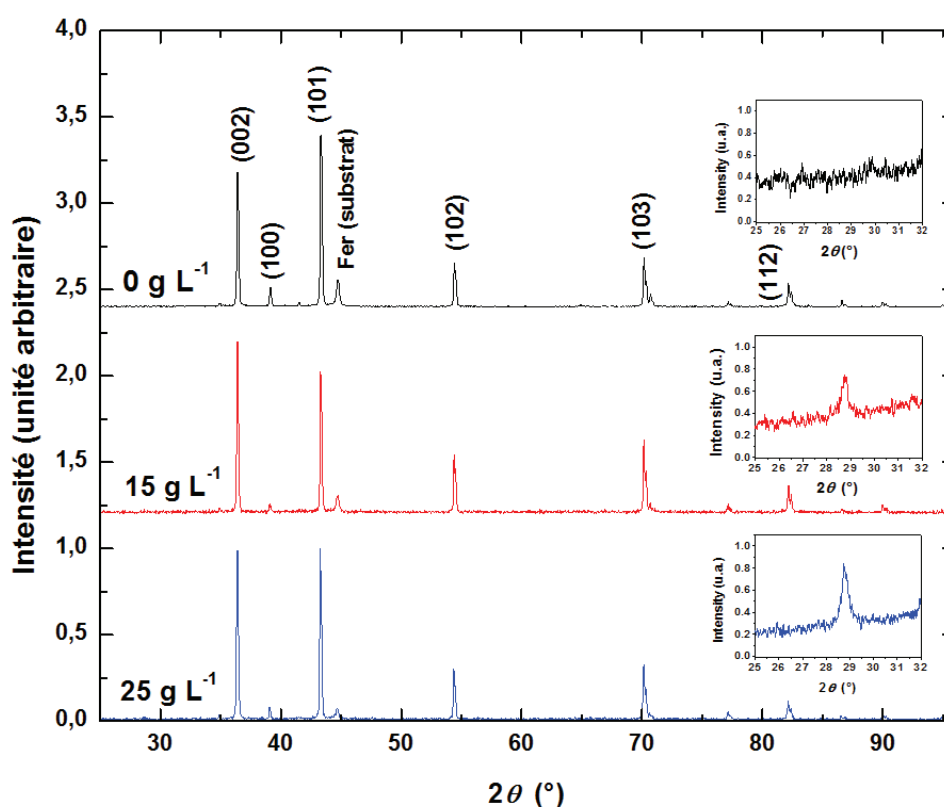
La morphologie de croissance du zinc est en outre conservée en présence de nanoparticules : on retrouve la microstructure caractéristique s'illustrant par un enchevêtrement de plaquettes hexagonales selon différentes orientations (avec des dimensions de l'ordre de plusieurs micromètres dans les diagonales, quelques dizaines de nanomètres en épaisseur). Cette microstructure est typique des revêtements de zinc obtenus à partir de bains électrolytiques industriels [Khorsand2011, Nayana2011, Ye1998]. Au cours d'essais complémentaires, nous avons observé peu d'influence d'autres paramètres d'élaboration (pH, densité de courant ...) sur cette morphologie particulière des dépôts.



**Figure 4.6.** Images MEB de revêtements Zn/CeO<sub>2</sub> obtenues avec des concentrations en nanoparticules de cériine dans le bain de : 0 (a), 15 (b) et 25 g/L (c). Les flèches blanches localisent certaines particules de CeO<sub>2</sub>.

### 3. Caractérisation de la microstructure par diffraction des rayons X

Afin de confirmer l'incorporation de cérine et étudier l'influence des nanoparticules sur la microstructure des dépôts, nous avons également mené une étude par diffraction des rayons X. Les conditions d'acquisition sont présentées dans le chapitre 2. Les diffractogrammes obtenus pour des dépôts réalisés avec différentes concentrations en particules dans le bain sont présentés en Figure 4.7. Ils font apparaître les principaux pics associés à la maille hexagonale du zinc. Les inserts permettent de visualiser le pic associé au plan (111) de la cérine, localisé à environ  $\theta=28,5^\circ$ . Sa mise en évidence nécessite des temps de comptage plus longs.



**Figure 4.7.** Diffraction des rayons X de revêtements obtenus à 0, 15 et 25 g/L. Les agrandissements représentent les plages d'angles centrées sur le pic (111) de  $\text{CeO}_2$  (à  $28,5^\circ$ ) réalisées en condition d'acquisition plus lente.

Le pic de  $\text{CeO}_2$  observé pour les dépôts réalisés à 15 et 25 g/L confirme l'incorporation de cérine dans les revêtements. L'intensité du pic augmente lorsque la concentration en nanoparticules augmente dans le bain d'électrodéposition, ce qui conforte qualitativement les données chimiques précédentes issues des mesures spectroscopiques (EDS).

Nous avons mené une approche qualitative par calcul des coefficients de texture (C.T.) associés aux principaux pics de diffraction de la matrice métallique suivant la méthode développée par Bérubé et L'Espérance pour des revêtements électrolytiques de zinc [Berube1989]:

$$\text{Coefficient de Texture (C.T.)} = \frac{R_1(hkl)}{R_2(hkl)} \quad (4.4)$$

où

$$R_1(hkl) = \frac{I_{(hkl)_e}}{\sum_i I(h_i k_i l_i)_e} \times 100 \quad (4.5)$$

$I_{(hkl)_s}$  correspondant à l'intensité du pic de diffraction du plan (hkl) de l'échantillon et  $\sum_i I(h_i k_i l_i)_s$  la somme des intensités de tous les pics de diffraction du zinc pris en compte pour l'échantillon étudié.

De la même façon, pour la fiche JCPDS du zinc (n°01-087-0713) faisant office de référence (indice  $r$ ) pour nos calculs :

$$R_2(hkl) = \frac{I_{(hkl)_r}}{\sum_i I(h_i k_i l_i)_r} \times 100 \quad (4.6)$$

Les résultats pour les plans (002), (101) (102) et (103), correspondant aux pics les plus intenses sont présentés dans le tableau 4.3.

**Tableau 4.3.** Coefficients de texture (C.T.) des principaux plans du zinc selon la formule de Bérubé et l'Espérance, pour différentes concentrations en nanoparticules de CeO<sub>2</sub> dans le bain.

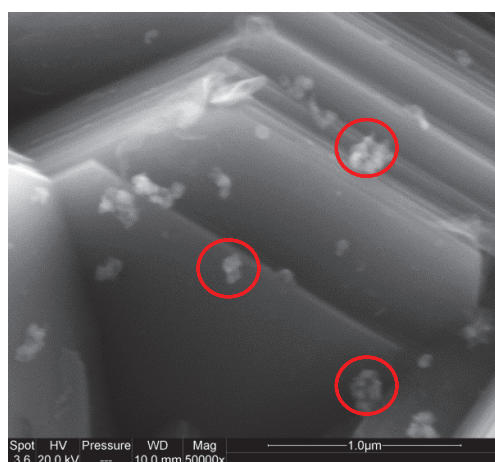
Concentration en particules	C.T. (002)	C.T. (101)	C.T. (102)	C.T. (103)
0 g.L <sup>-1</sup>	1,6	0,8	1,4	1,5
15 g.L <sup>-1</sup>	1,9	0,6	1,8	2,1
25 g.L <sup>-1</sup>	2,0	0,8	1,7	1,7

Une très légère modification des intensités des pics associés au zinc est observée pour les trois conditions de concentrations en particules étudiées. Le plan (002) semble légèrement favorisé lorsque la concentration en particules augmente (le coefficient de texture passe de 1,6 à 2), mais cette tendance reste mineure.

On peut donc considérer que la codéposition de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> dans nos conditions de bain n'a pas d'influence marquée sur la microstructure de la matrice zinc, ni même sur sa texture. La codéposition de cérine est quant à elle confirmée par plusieurs techniques comme l'EDS, la diffraction des rayons X et les observations MEB puisque les nanoparticules (faiblement agglomérées) sont observables en surface pour de forts grossissements.

### III. Distribution des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche

Les nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  sont présentes en surface de la couche comme le démontrent les observations MEB (Figure 4.6). Ces particules se localisent préférentiellement sur les arêtes des plaquettes hexagonales de zinc. Une image à plus fort grossissement comme celle présentée en figure 4.8, permet de mieux le mettre en évidence.



**Figure 4.8.** Image MEB à fort grossissement (x50000) de revêtement zinc- $\text{CeO}_2$  obtenu avec une concentration de 15 g/L. Les cercles rouges mettent en évidence quelques nanoparticules et agrégats de cérine.

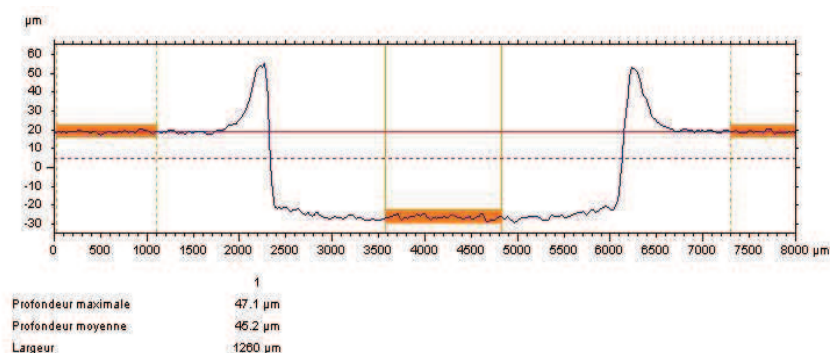
La question relative à la répartition en profondeur de ces nanoparticules est peu abordée dans la littérature. Les coupes transverses ne nous ont pas apporté d'éléments pertinents pour conclure sur cette question. L'obtention de coupes transverses de revêtements électrolytiques de zinc par les techniques conventionnelles n'est pas chose aisée, d'une part en raison de la faible dureté du zinc qui rend le polissage délicat pour des couches fines et d'autre part en raison de la réactivité du zinc avec l'eau pendant les étapes de polissage, nécessitant l'utilisation de solvant non aqueux. Les teneurs décelées localement par EDS sur les coupes transverses ont donné des valeurs très faibles, inférieures à 0,5% poids, ce qui ne nous a pas permis de valider l'incorporation de nanoparticules dans la couche. De plus, aucune particule, ni agglomérat n'ont été observés à fort grossissement au cœur de l'épaisseur. Soit les particules sont isolées, soit elles sont arrachées lors des étapes de polissage. Afin d'élucider ce point, nous avons décidé d'analyser par différentes techniques complémentaires et à diverses échelles nos revêtements composites. Nous présenterons parmi celles-ci les résultats de coupes transverses obtenues par découpe FIB, ainsi que les analyses chimiques issues des mesures SIMS et SDL donnant des informations de composition en profils. En

complément, un examen plus fin des revêtements par microscopie en transmission permettra de localiser les particules, et juger de leur distribution.

## 1. Analyse chimique des revêtements par SDL et SIMS

La Spectroscopie de Décharge Luminescente est une technique d'analyse déjà référencée pour détecter la présence d'une phase renfort dans l'épaisseur d'un revêtement composite électrodéposé [Gomes2011, Lekka2010].

La zone analysée est de forme circulaire et les cratères d'abrasion sont de dimension approximative de 30  $\mu\text{m}$  de profondeur et 4 mm de large (Cf figure 4.9).



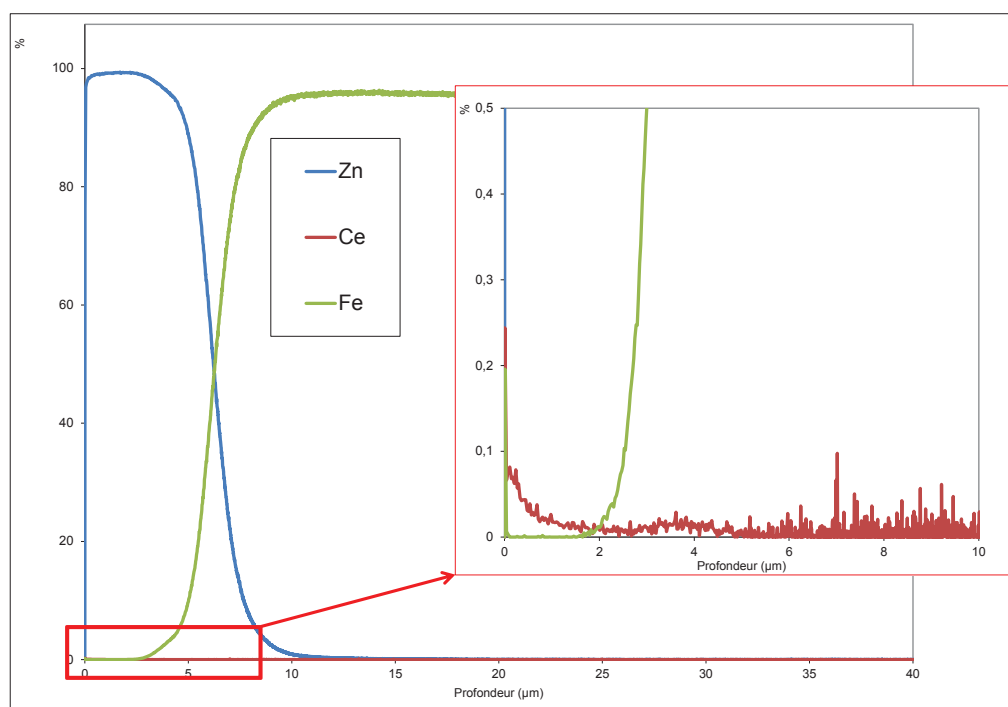
**Figure 4.9.** Profil rugosimétrique du cratère après analyse SDL de 10 min. Des « bourrelets » dûs à la redéposition de la matière pulvérisée délimitent les bords du cratère.

Les résultats de profils d'analyse sont présentés en figure 4.10. La couche de zinc a une épaisseur d'environ 4 à 8  $\mu\text{m}$ . L'échantillon à 25 g/L semble légèrement moins épais que celui à 15 g/L et la limite entre revêtement et substrat n'est pas nettement définie. La présence précoce sur les profils de fer peut s'expliquer par le fait que le zinc est un matériau tendre qui se pulvérise très facilement. De plus, le taux de pulvérisation dépend de l'angle d'incidence et de l'orientation des plaquettes. Or comme certaines plaquettes sont orientées différemment (ce qui explique la rugosité importante), dans certaines zones une surpulvérisation peut avoir lieu due à l'orientation locale particulière des plaquettes et expliquer la présence précoce de fer sur les profils obtenus.

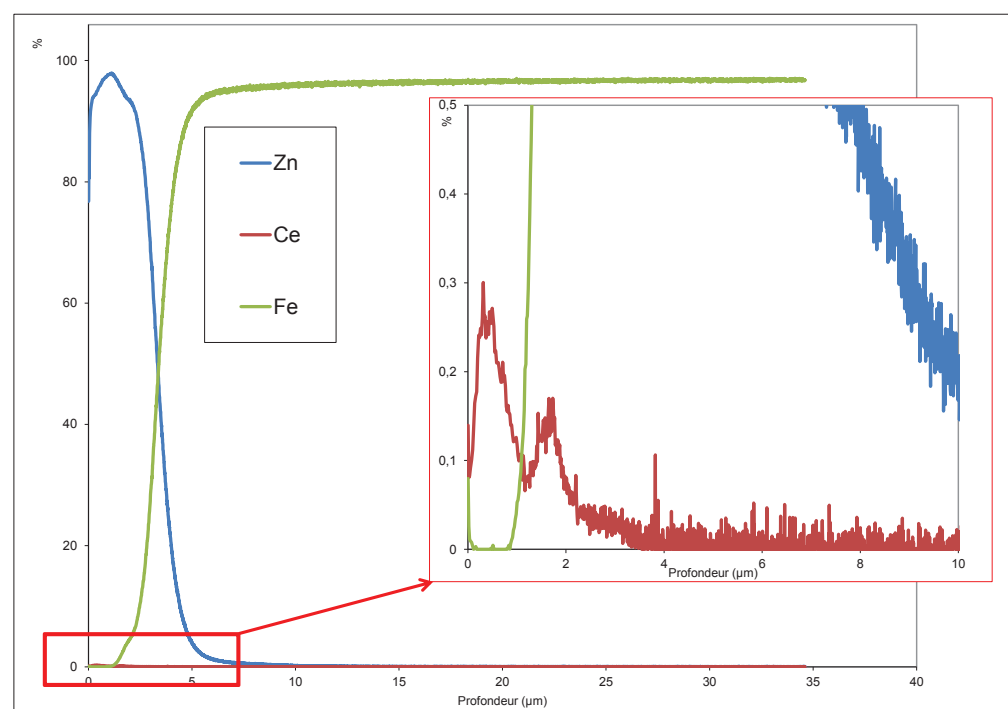
La concentration en cérium est plus importante en surface et en en proche surface. Le signal diminue ensuite au fur et à mesure de l'érosion du revêtement avec à 25 g/L, des teneurs plus importantes qu'à 15 g/L, confortant ainsi les tendances déjà observées en EDS et DRX. Les teneurs mesurées par SDL ne sont pas identiques à celles obtenues par EDS (présentées en figure 4.5). Il faut rappeler que les techniques sont différentes, notamment de par les surfaces analysées (une plus grande surface est intégrée en SDL). La technique EDS a été utilisée au cours de ces travaux dans une optique de comparaison des échantillons pour la codéposition, alors que les mesures en SDL, grâce à l'étalonnage décrit dans le chapitre 2 nous délivrent des mesures quantitatives.



15 g/L

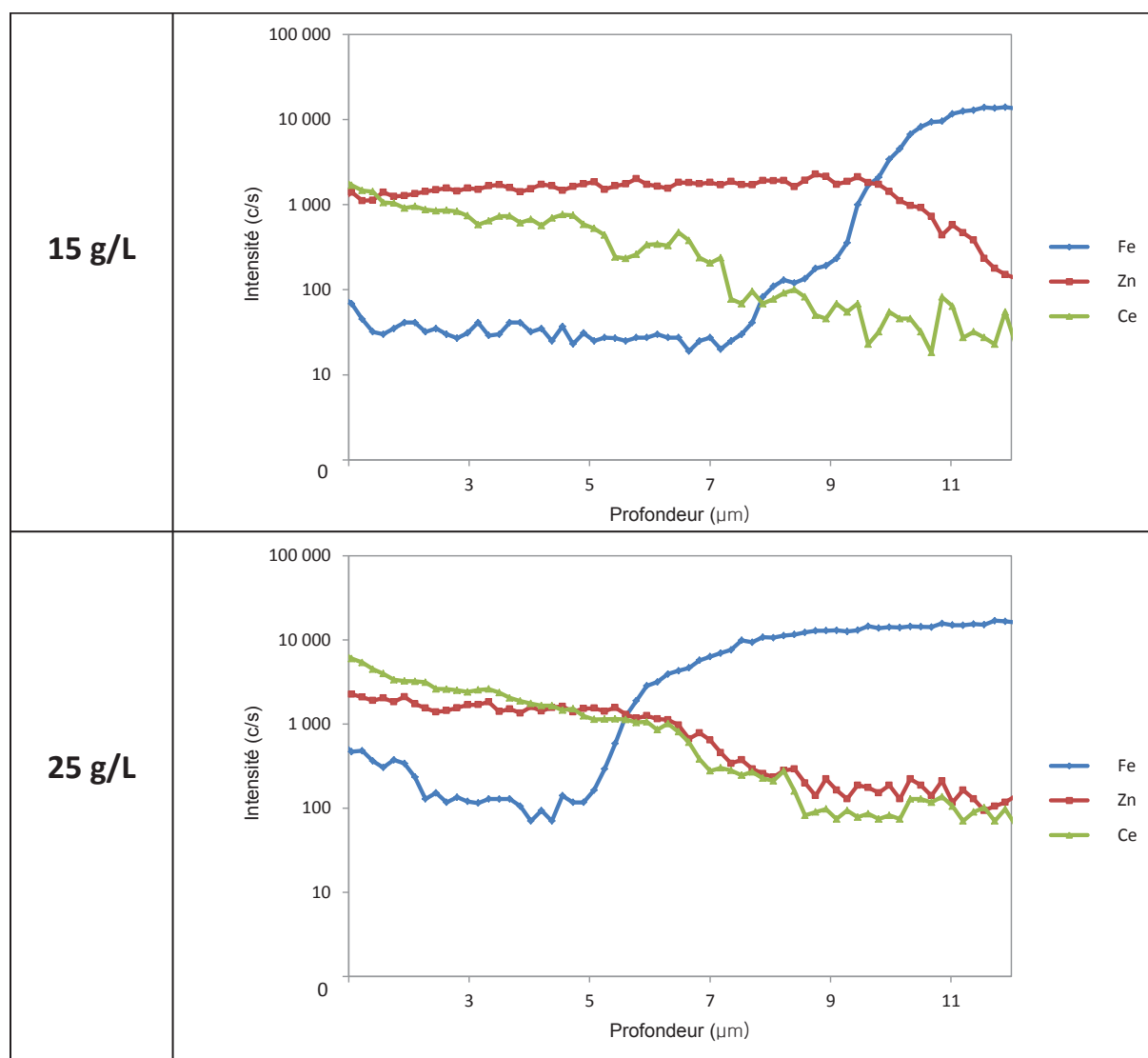


25 g/L



**Figure 4.10.** Profils SDL de revêtement Zn/CeO<sub>2</sub> réalisé en bain contenant 15 et 25 g/L de CeO<sub>2</sub>

Afin de vérifier les analyses obtenues par SDL, des analyses complémentaires par SIMS ont été effectuées sur des revêtements Zn-CeO<sub>2</sub> dans des bains contenant 15 et 25 g/L de particules. Des profils en profondeur (figure 4.11) ainsi que des profils plans images (Figure 4.12), permettant de reconstruire le volume pulvérisé ont été obtenus.



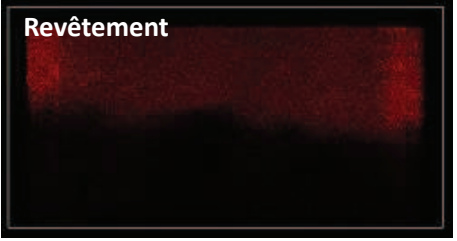





**Figure 4.11.** Profils élémentaires en profondeur par SIMS de revêtements Zn/CeO<sub>2</sub> obtenus à 15 et 25 g/L

Pour les deux échantillons, les profils de concentration en profondeur réalisés par analyse SIMS font état d'une présence plutôt homogène de cérium (en vert clair sur la figure 4.11) à partir de quelques microns dans l'épaisseur du revêtement. Un enrichissement en cérium est par ailleurs révélé en surface, léger pour le revêtement à 15 g/L de particules, et plus marqué pour le bain en contenant 25 g/L. Cette distinction entre les deux revêtements est confirmée par les profils plan-image qui (figure 4.12) permettent de visualiser une coupe transverse du volume pulvérisé. Le revêtement réalisé en bain 15 g/L est caractérisé par une répartition assez homogène du cérium. À l'inverse, le revêtement issu du bain 25 g/L montre une forte intensité en cérium très localisée en surface, relative sans doute à une agglomération des particules.

La distribution plus homogène de la cérium au sein des dépôts réalisés à 15 g/L pourrait ainsi découler d'une meilleure dispersion des particules en solution qui restent de petite dimension, et seraient ainsi plus enclines à s'incorporer au dépôt lors de la phase de croissance.



Élément	15 g/L	25 g/L
Ce	 Revêtement	 Revêtement
Zn	 Revêtement	 Revêtement
Fe	 Substrat	 Substrat

**Figure 4.12.** Profils SIMS, en représentation plan-image, de revêtements Zn/CeO<sub>2</sub> réalisés à partir d'un bain 15 et 25 g/L (dimension : 150 µm \* 10 µm de profondeur)

On notera une légère différence d'épaisseur entre les deux revêtements, provenant du caractère local de l'analyse (associé à une hétérogénéité de l'épaisseur des revêtements) ou d'un contrôle délicat de ce paramètre.

Même si les analyses en SDL et SIMS peuvent être sujettes à incertitudes du fait de la nature rugueuse de la surface, il n'en demeure pas moins que le cérium est présent dans le revêtement. Les particules sont surtout situées en surface pour le bain chargé, et mieux réparties sur l'ensemble de la couche pour le revêtement réalisé en bain 15 g/L. Au vu de ces résultats, il semble donc qu'augmenter la concentration en particules dans le bain limite l'homogénéité de la répartition.

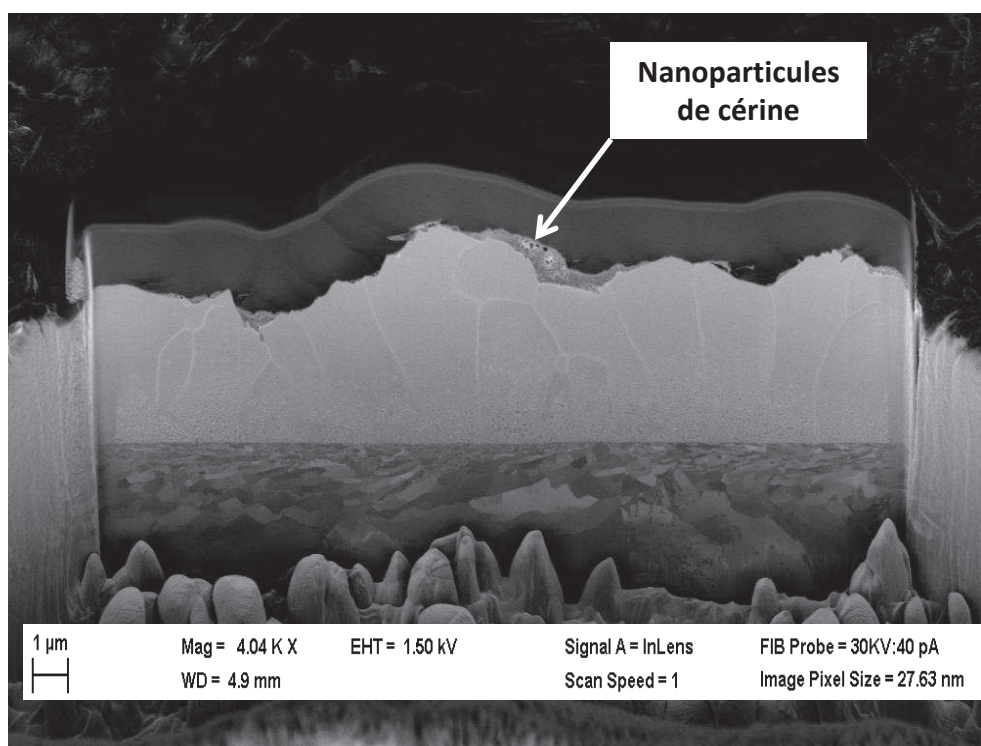
L'observation directe des particules constitue sans nul doute le moyen incontestable pour juger de la présence et la distribution des particules. Compte tenu de la dimension des objets, la microscopie électronique en transmission s'impose, objet du paragraphe suivant.

## 2. Vers une observation directe des particules

### a. À l'échelle mesoscopique, par sonde ionique focalisée

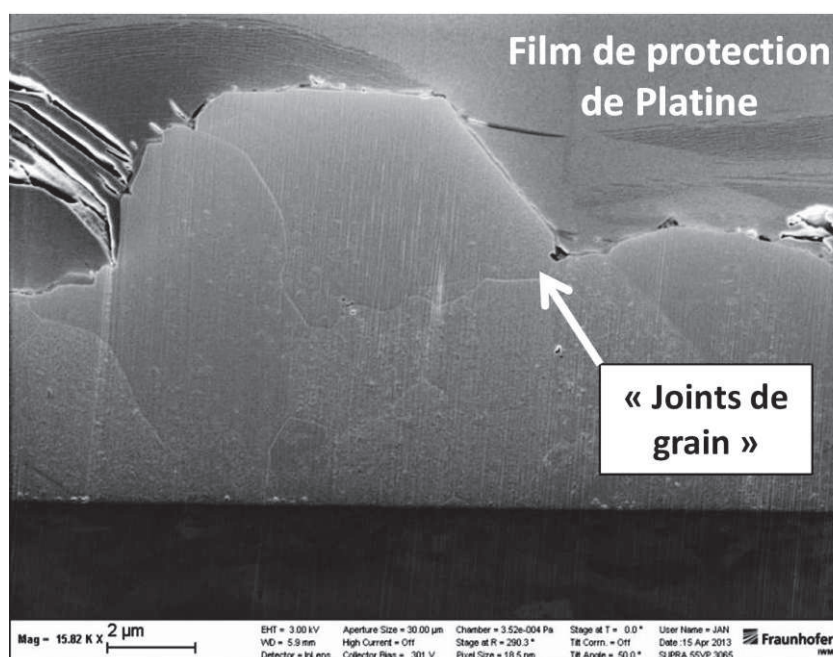
Nous avons eu l'opportunité d'étudier nos revêtements par technique FIB. Cette technique permet d'accéder à des coupes de revêtement d'une finition très aboutie puisque le matériau est usiné avec un faisceau d'ions. Il est également possible d'extraire des lames minces de revêtement pour des analyses ultérieures au MET.

Comme illustré au chapitre 2, les faisceaux d'ions gallium induisent la formation d'un alliage très fusible préjudiciable à la préservation de la microstructure initiale. Pour autant, la microstructure générale du revêtement est sauvegardée et s'illustre par la coexistence majoritaire de grains grossiers et plus fins (de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$  cf figure 4.13). La croissance du film se fait de manière colonnaire. Quelques amas de particules de cérine apparaissent en outre en surface du revêtement, en cohérence avec les résultats d'analyse chimique attestant d'une plus forte concentration dans cette zone.



**Figure 4.13.** Observation en coupe transverse d'un revêtement Zinc/CeO<sub>2</sub> usinée par sonde ionique focalisée (ions Ga).

Deux stratégies peuvent être mises en place pour pallier aux inconvénients liés au faisceau de Ga : soit réaliser la découpe à froid (cryo-FIB), soit utiliser un autre faisceau comme le xénon (figure 4.14). Ces deux pistes ont été suivies au travers d'une collaboration conduite avec le Fraunhofer Institut de Halle en Allemagne. La première technique n'a pas montré de réelle évolution, à l'inverse de l'usinage Xe pour lequel des images à relativement fort grossissement ont pu être obtenues. Celles-ci attestent notamment d'une adhérence parfaite entre le film et le substrat, sans aucune hétérogénéité ni décohésion.

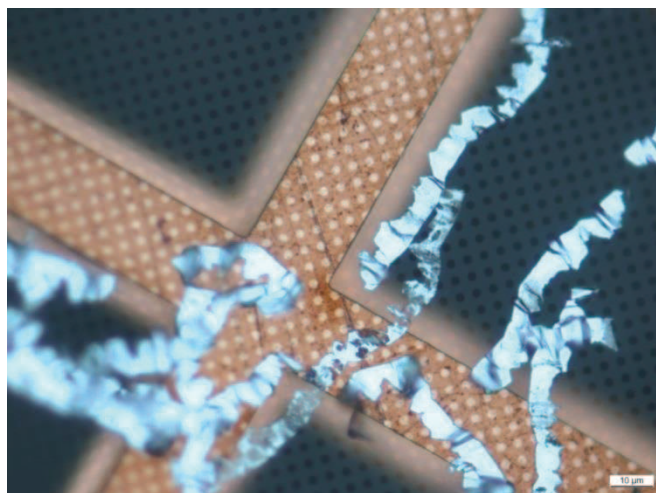


**Figure 4.14.** Observation MEB en coupe transverse du revêtement Zinc-CeO<sub>2</sub> usiné par Xe-FIB

Si les découpes FIB se sont révélées intéressantes pour déterminer la morphologie et la microstructure du revêtement, peu d'information relative aux nanoparticules ont en revanche été obtenues, en dépit de leur présence pourtant avérée par l'analyse chimique. Une investigation à une échelle plus fine s'impose donc, par microscopie en transmission.

#### **b. A l'échelle microscopique, par analyse MET des coupes préparées par ultramicrotomie**

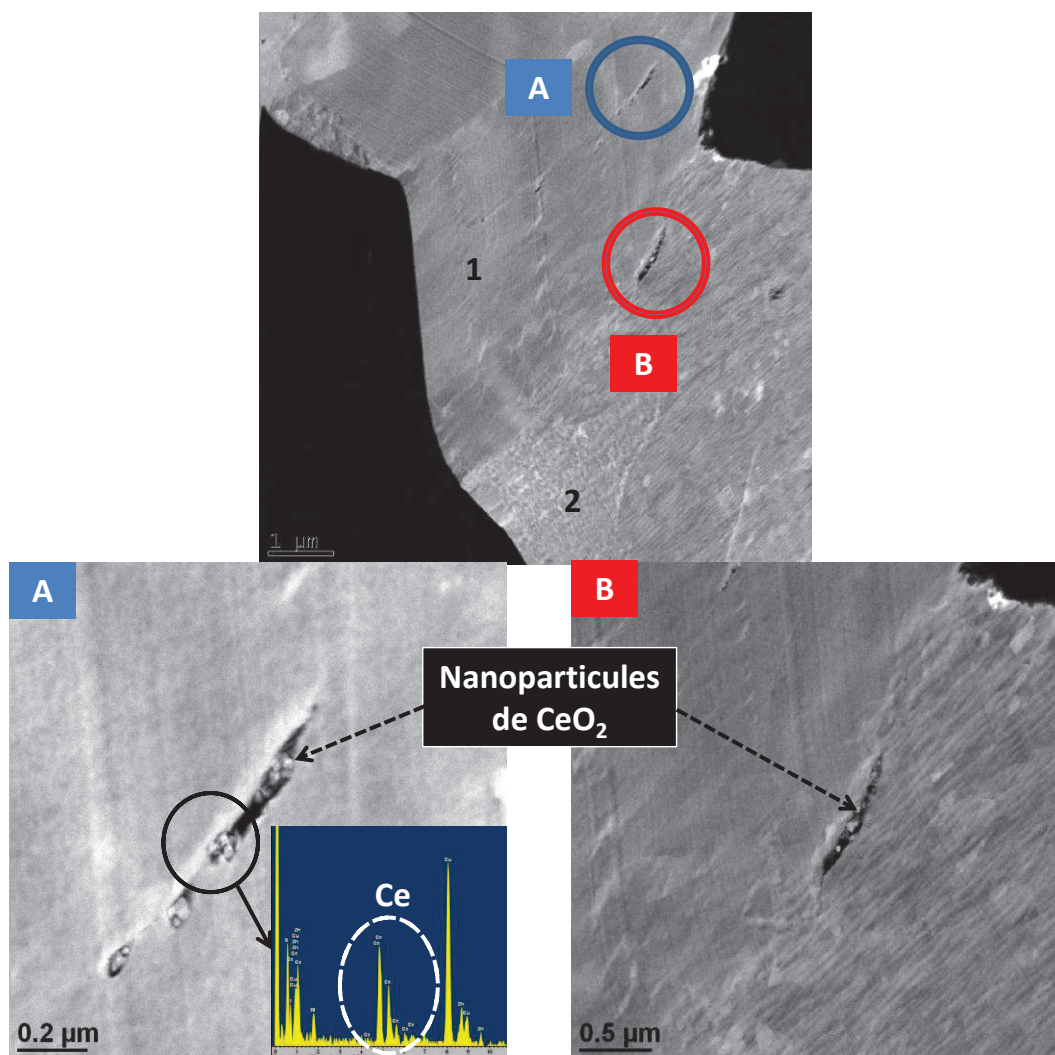
Des lames minces ont été préparées par ultramicrotomie sur un échantillon réalisé sur substrat cuivre à partir du bain additionné de 25 g/L de particules de cérine. L'ultramicrotomie consiste en une découpe mécanique de l'objet à l'aide d'un couteau en diamant sans intervention d'un quelconque faisceau d'ions parasite. Les lames sont ensuite récupérées pour analyse MET sous une tension de 200 kV en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field). Les caractéristiques de la découpe, réalisées par l'entreprise Diatome® en Suisse sont les suivantes : couteau en diamant avec un angle d'attaque de 35° et une vitesse de coupe de 50 mm/sec, épaisseur des coupes obtenues: 30 et 50 nm. De nombreuses lames sont récupérées sur une grille (figure 4.15).



**Figure 4.15.** « Lames » de revêtements obtenues par ultramicrotomie et récupérées sur une grille. Les coupes sont plissées en raison de l'action mécanique du couteau.

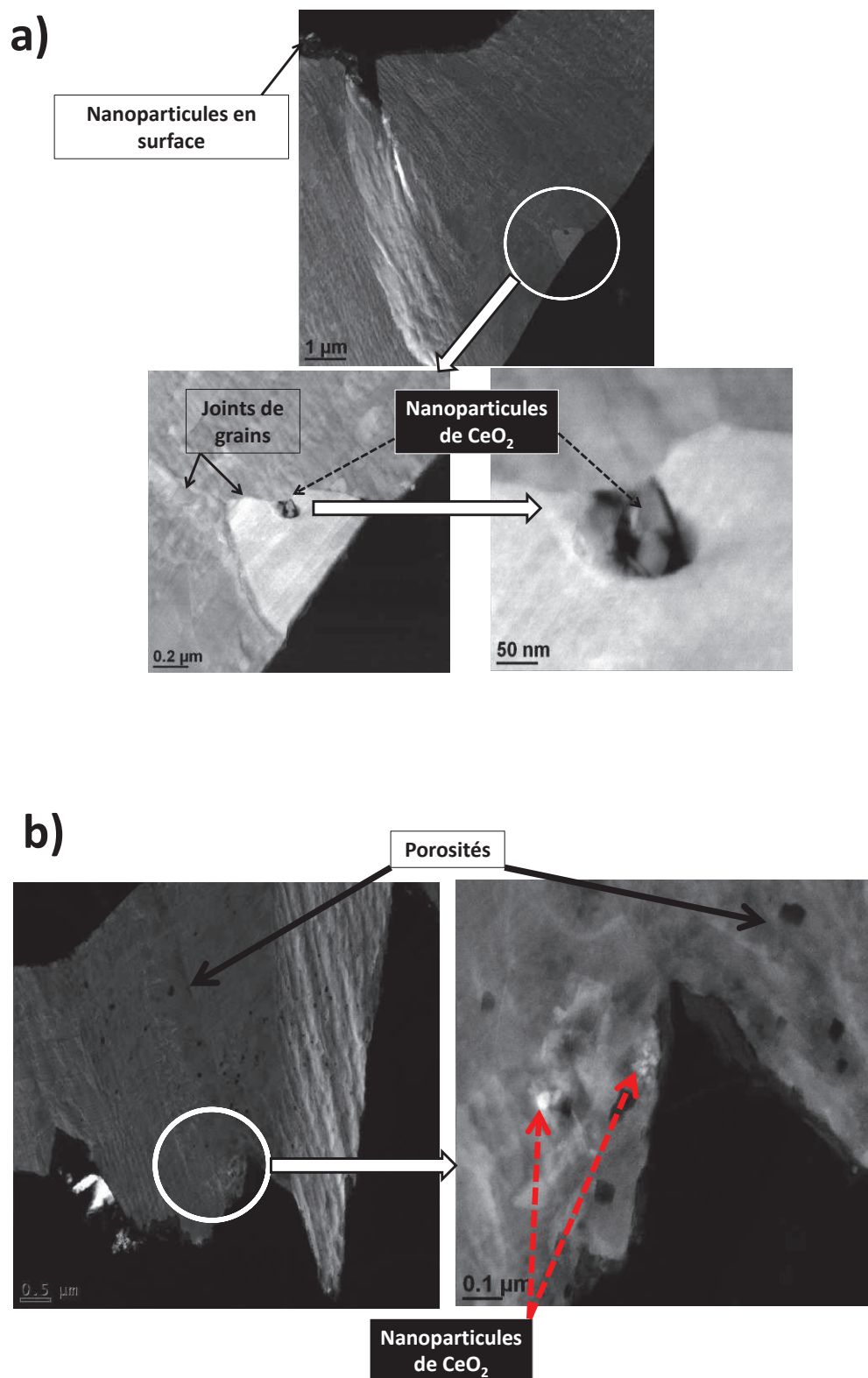
Les figures 4.16, 4.17 et 4.18 présentent des clichés obtenus sur la lame issue d'un échantillon réalisé avec un bain à 25 g/L de particules, avec des inserts correspondant à des observations à une échelle plus fine. Des particules sont observées en surface du revêtement, quelques autres piégées dans des porosités. On arrive à distinguer les différents grains de zinc de taille relativement importante, traversant l'épaisseur du revêtement (structure colonnaire), et également quelques grains plus petits proches de l'interface avec le substrat (figure 4.17). La présence de grains plus petits peut s'expliquer d'un point de vue cinétique. En effet, la croissance des gros grains peut se faire au détriment des plus petits, en créant ainsi des porosités. Ces porosités peuvent jouer le rôle de sites hôtes dans lesquelles les nanoparticules sont susceptibles de s'incorporer.

Dans l'ensemble, on remarque peu de particules intégrées dans la couche, si ce n'est dans ces cavités au coeur du grain ou au niveau des joints de grain. Des porosités de forme géométrique facétée mais vides de particules, sont également parfois observées (figure 4.17). Selon nous et compte tenu de leur forme particulière, elles auraient contenu des particules, qui auraient été arrachées lors de la découpe.



**Figure 4.16.** Analyse des couches de revêtements issus d'un bain à 25 g/L obtenues par ultramicrotomie. A : Agrandissement de l'agglomérat situé au cœur du grain 1. B : Agrandissement de l'agglomérat de nanoparticules dans l'espace inter-granulaire entre les grains 1 et 2.

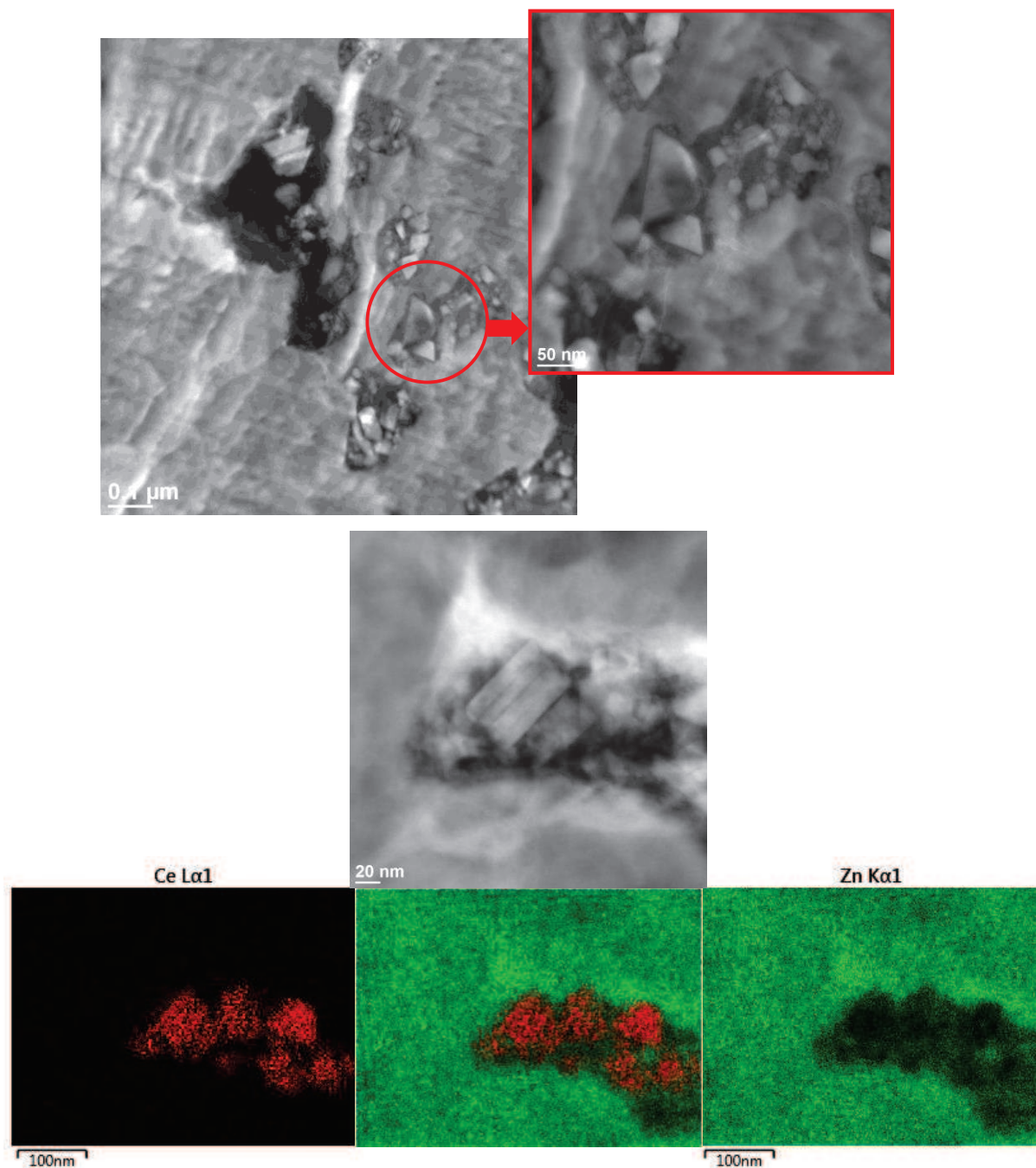




**Figure 4.17.** Analyse des couches du revêtement issu du bain à 25 g/L. a) Agrandissements de particules individualisées entre deux grains proches du substrat. b) Agrandissements de porosités vierges ou contenant des nanoparticules de cériine.

Les observations MET des couches obtenues par ultramicrotomie mettent en évidence la présence de particules plus ou moins agglomérées et piégés dans des joints de grain. Ceci confirmerait les analyses SDL et SIMS faisant état d'un gradient de cérine dans la couche avec de fortes teneurs en surface. Cependant, comme ces particules ou agglomérats de particules n'ont quasiment pas été observés lors des analyses FIB, plusieurs questions relatives à l'action de la découpe mécanique au couteau en diamant pour l'ultramicrotomie restent en suspens. Le mouvement du couteau pourrait arracher et déplacer les particules dures suite à la déformation plastique de la matrice ductile pendant le passage du couteau, et provoquer une augmentation en taille des cavités. Certaines particules présentes en surface pourraient également être déplacées.

D'autres coupes plus épaisses (50 nm) ont alors été réalisées dans l'espoir d'observer des zones intactes, peu altérées par le passage du couteau. Sur ces coupes de meilleure qualité, des examens analytiques fiables et incontestables ont pu être réalisés (figure 4.18).



**Figure 4.18.** Analyse des couches de revêtements issus d'un bain à 25 g/L obtenues par ultramicrotomie sur des lames d'épaisseur plus importante (50nm) avec cartographie EDS

On retrouve les formes facettées des particules déjà présentées dans le chapitre 3. Les cartographies EDS mettent par ailleurs clairement en évidence les piégeages de la cérine dans la matrice de zinc.



## Conclusion

Différentes concentrations de particules ont été introduites dans le bain et il est constaté que plus cette concentration est importante, plus les teneurs de codéposition (détectées par EDS ou DRX) augmentent.

Les nanoparticules de cérine n'ont pas d'influence significative sur la morphologie de croissance des revêtements, ni sur les mécanismes de dépôt du zinc. Par contre, à fortes concentrations, elles ont un effet majeur sur les rendements d'électrodéposition, nettement diminués. Nous avons attribué cette influence au fait que les particules adsorbent à leur surface une certaine quantité d'oxygène, contribuant alors de manière significative à la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode.

En présence des particules, la morphologie de la matrice zinc consistant en un empilement de plaquettes hexagonales est conservée. Les nanoparticules ont tendance à s'adsorber sur les arêtes de ces plaquettes, comme nous avons pu l'observer en surface. Nous nous sommes alors interrogés sur la répartition des particules dans l'épaisseur de la couche, question qui n'avait jamais été posée auparavant pour d'autres systèmes composites à matrice zinc. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur une caractérisation pluri-disciplinaire intégrant une approche chimique d'une part, microstructurale d'autre part. Il apparaît alors que les particules seraient majoritairement présentes en surface sous forme agglomérée, et, plus localement, isolées au cœur du revêtement. Dans ce dernier cas, deux populations sont à distinguer : les particules insérées dans des cavités au sein des grains, ou ségréguées au niveau du joint de grain. Ceci pourrait être expliqué par une croissance colonnaire des grains de zinc de dimensions relativement importantes à comparer aux dimensions des renforts particuliers utilisés. Cette croissance latérale et l'empilement colonnaire des plaquettes de zinc auraient alors tendance à repousser l'essentiel des nanoparticules en surface.

## Références

- [Ataee-Esfahani2009]** H. Ataee-Esfahani, M.R. Vaezi, L. Nikzad, B. Yazdani, S.K. Sadrnezhad (2009) Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni-Fe/SiC nanocomposite coatings. *Journal of Alloys and Compounds* 484(1–2):540-544
- [Benea2001]** L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Galland (2001) Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings. *Journal of The Electrochemical Society* 148(7):C461-C465
- [Berube1989]** L.P. Berube, G. L'Espérance (1989) A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits. *Journal of The Electrochemical Society* 136(8):2314-2315
- [Bourja2012]** L. Bourja (2012) Étude du système CeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour applications catalytiques et conductimétriques. Thèse Sciences des Matériaux - Université de Toulon et du Var Université Ibn Zohr d'Agadir: IM2NP, 2011- <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00659119>
- [Bund2007]** A. Bund, D. Thiemig (2007) Influence of bath composition and pH on the electrodeposition of alumina nanoparticles and nickel. *Surface and Coatings Technology* 201(16–17):7092-7099
- [Descorme2000]** C. Descorme, Y. Madier, D. Duprez (2000) Infrared Study of Oxygen Adsorption and Activation on Cerium–Zirconium Mixed Oxides. *Journal of Catalysis* 196(1):167-173
- [Frazer1986]** E.J. Frazer, I.C. Hamilton (1986) The estimation of the coulombic efficiency of zinc electrodeposition by measurement of current efficiencies at a rotating ring disc electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* 16(3):387-392
- [Gomes2011]** A. Gomes, I. Pereira, B. Fernández, R. Pereiro (2011) Electrodeposition of metal matrix nanocomposites: improvement of the chemical characterization techniques. *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Boreddy Reddy (Ed.), InTech:503
- [Khorsand2011]** S. Khorsand, K. Raeissi, M.A. Golozar (2011) An investigation on the role of texture and surface morphology in the corrosion resistance of zinc electrodeposits. *Corrosion Science* 53(8):2676-2678
- [Kondo2000]** K. Kondo, A. Ohgishi, Z. Tanaka (2000) Electrodeposition of Zinc - SiO<sub>2</sub> Composite. *Journal of The Electrochemical Society* 147(7):2611-2613

**[Lekka2010]** M. Lekka, C. Zanella, A. Klorikowska, P.L. Bonora (2010) Scaling-up of the electrodeposition process of nano-composite coating for corrosion and wear protection. *Electrochimica Acta* 55(27):7876-7883

**[Mamontov2000]** E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi (2000) Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B* 104(47):11110-11116

**[Nayana2011]** K.O. Nayana, T.V. Venkatesha (2011) Synergistic effects of additives on morphology, texture and discharge mechanism of zinc during electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 663(2):98-107

**[Praveen2008]** B.M. Praveen, T.V. Venkatesha (2008) Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Applied Surface Science* 254(8):2418-2424

**[Ranganatha2012]** S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, M.K.P. kumar (2012) Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 208(0):64-72

**[Vaezi2008]** M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, L. Nikzad (2008) Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 315(1-3):176-182

**[Vlasa2010]** A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L. Muresan (2010) Electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior. *Journal of Applied Electrochemistry* 40(8):1519-1527

**[Webb1994]** P.R. Webb, N.L. Robertson (1994) Electrolytic Codeposition of Ni -  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society* 141(3):669-673

**[Ye1998]** M. Ye, J.L. Delplancke, G. Berton, L. Segers, R. Winand (1998) Characterization and adhesion strength study of Zn coatings electrodeposited on steel substrates. *Surface and Coatings Technology* 105(1-2):184-188

# **Chapitre V**

## **Propriétés des revêtements nanocomposites élaborés sous courant continu**

## SOMMAIRE CHAPITRE V

I. Influence des particules sur les propriétés mécaniques des revêtements .....	- 137 -
1. Evolution de la dureté .....	- 137 -
2. Conclusion et perspectives .....	- 139 -
II. Comportement électrochimique des revêtements .....	- 140 -
1. Etude du vieillissement accéléré des revêtements en brouillard salin .....	- 140 -
2. Essais potentiodynamiques .....	- 144 -
3. Etude de l'évolution temporelle du potentiel d'abandon .....	- 147 -
4. Evolution temporelle de la résistance de polarisation .....	- 149 -
Conclusion .....	- 152 -
Références .....	- 153 -

Les revêtements obtenus par électrodéposition en courant continu présentent une incorporation de nanoparticules de cérine justifiant de taux allant jusqu'à 2% massique. Nous allons étudier dans ce chapitre l'influence qu'ont les nanoparticules dispersées majoritairement en surface et dans une moindre mesure en profondeur, sur les propriétés des revêtements composites. Des mesures de microdureté ont été effectuées comme une première approche de l'influence des particules sur les propriétés mécaniques. Des analyses tribologiques sont en cours et ne seront pas développées dans ce manuscrit.

Dans une seconde partie, les résultats du comportement à la corrosion des revêtements seront introduits et discutés. Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées : étude du comportement en brouillard salin (technique couramment employée dans l'industrie à visée principalement comparative), courbes de polarisation en solution saline 35 g/L après une heure d'immersion, évolution temporelle du potentiel d'abandon et des résistances de polarisation pendant une immersion prolongée de 96 heures en milieu salin.

## I. Influence des particules sur les propriétés mécaniques des revêtements

### 1. Evaluation de la Dureté

La figure 5.1 présente l'évolution de la microdureté du revêtement en fonction de l'enrichissement en cérine dans le bain, et dans la couche correspondante. Il apparaît tout d'abord une bonne corrélation entre ces deux données, attestant d'un « dopage » du revêtement d'autant plus élevé que le bain initial est riche en particules. Concernant la dureté, la matrice de zinc seul atteste d'un caractère ductile. Les valeurs de microdureté des revêtements passent d'environ 55 Hv pour le revêtement de zinc pur à environ 90 Hv pour un revêtement composite contenant environ 2% de CeO<sub>2</sub>. Ceci suggère une augmentation conséquente de l'ordre de 85%. Comme précédemment évoqué dans le premier chapitre, cette tendance est partagée par de nombreux auteurs s'attachant à un grand nombre de système matrice/renfort [Berçot2003].

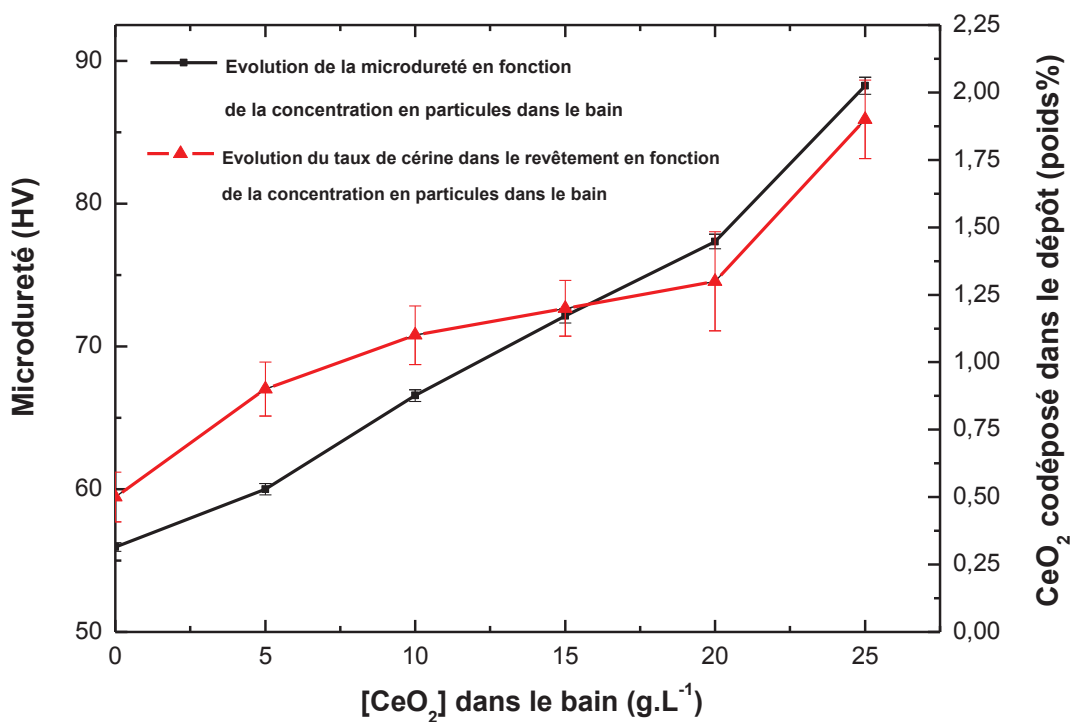
L'augmentation de dureté peut être attribuée à la dispersion de particules de céramique au cœur et en surface de la matrice de zinc [Praveen2008]. Ces nanoparticules d'oxyde de cérium bloquent le mouvement des dislocations, et jouent un rôle de barrière à la déformation plastique de la matrice sous l'effet de la charge.

Certains travaux évoquent également l'influence de la diminution de la taille des cristallites lorsque des nanorenforts sont incorporés dans la matrice métallique [Hammami2012]. Le durcissement des composites peut également être attribué à cette diminution de taille des grains puisque des cristallites plus petites pourraient jouer le rôle d'obstacles au mouvement des dislocations,

synonyme d'un matériau plus dur [Low2006, Sen2011]. Les observations MEB et les calculs de coefficients de textures présentés dans le chapitre précédent nous ont permis de conclure que l'augmentation de l'incorporation de nanoparticules de cérine n'avait pas d'influence marquée sur la morphologie et la texture des dépôts. L'augmentation de la microdureté des revêtements nanocomposites, dans notre cas, paraît donc principalement liée aux nanoparticules elles-mêmes.

Xia observe un palier de dureté avec l'augmentation de la concentration en particules dans le bain (Cf figure 1.23). Il attribue ce palier à l'agglomération des particules. La dimension importante des agglomérats de particules ferait perdre le bénéfice d'un durcissement provoqué par une répartition homogène des renforts comme observée pour des concentrations de particules dans le bain plus faibles. Nous n'observons pas un tel phénomène. Nous supposons que ceci serait lié à l'utilisation conjointe des ultrasons et du surfactant, permettant d'atteindre un degré de dispersion intéressant de  $\text{CeO}_2$  dans le revêtement de zinc.

Il est à noter également que l'influence du substrat acier sur les valeurs de microdureté est très faible. Des tests préliminaires sous différentes charges nous ont permis de vérifier que nos conditions permettaient de nous affranchir de l'influence du substrat pour l'analyse de nos résultats.

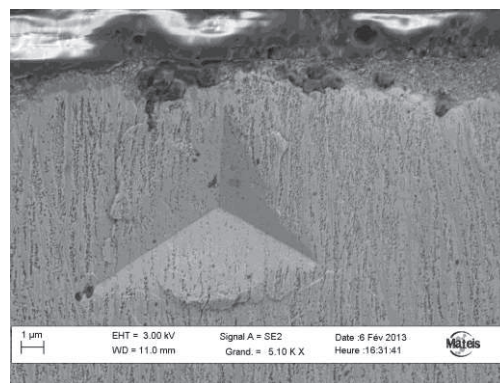


**Figure 5.1.** Evolution de la microdureté en fonction de la concentration en particules introduites dans le bain et dans le revêtement.

## 2. Conclusion et perspectives

Les nanoparticules ont un effet sur les propriétés mécaniques des revêtements, puisqu'un durcissement est observé avec l'incorporation des nanoparticules de cérine. Des études de l'effet des particules sur les propriétés tribologiques sont en cours en collaboration avec le laboratoire LTDS<sup>1</sup>.

Afin de compléter notre étude, des essais préliminaires de nano-indentation ont été réalisés sur les coupes transverses et en surface des revêtements. Les analyses en surface sont rendues malheureusement délicates en raison de la morphologie très rugueuse des revêtements. La figure 5.2 montre l'empreinte de l'indenteur sur une coupe transverse d'un film d'épaisseur plus importante. Le but est d'étudier l'influence des nanoparticules incorporées dans l'épaisseur du revêtement. Cette voie est prometteuse et sera poursuivie pour estimer la pertinence d'un éventuel gradient de propriétés très intéressant d'un point de vue fonctionnel.



**Figure 5.2.** Essai de nanoindentation réalisé sur une coupe transverse avec une charge de 20 mN

<sup>1</sup> LTDS : Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR CNRS 5513.



## II. Comportement électrochimique des revêtements

L'objectif de notre travail est de développer des revêtements sacrificiels à la durabilité améliorée. L'apport des particules sur le plan mécanique semble avéré et nous nous intéressons dans cette partie aux caractéristiques électrochimiques. Nous avons choisi de caractériser le comportement à la corrosion de l'acier revêtu au travers de plusieurs techniques complémentaires : tenue au brouillard salin, suivi du potentiel d'abandon ou essais potentiodynamiques. Ceci nous a permis d'émettre des hypothèses sur les mécanismes de corrosion des revêtements composites obtenus en courant continu.

### 1. Etude du vieillissement accéléré des revêtements en brouillard salin

Les différentes configurations de revêtements obtenues en courant continu ont été étudiées en brouillard salin (selon la norme ISO 9227). Les temps d'apparition de la rouille rouge (signature de la corrosion du substrat ferreux), assimilés à la durée de protection du revêtement, sont présentés dans le tableau 5.1. Les produits de corrosion du zinc (plus communément appelés « rouille blanche » et dont les mécanismes de formation seront développés plus loin) apparaissent quant à eux dans les tous premiers instants de l'étude.

Les résultats montrent qu'il n'y a pas de différences majeures entre les diverses configurations, avec systématiquement la rouille rouge qui apparaît après une exposition d'environ 158 heures. Cette valeur est proche de celle énoncée par Ramanauskas (175 heures) pour un revêtement de zinc d'environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [Ramanauskas1997]. Une différence de comportement à la corrosion due à la présence de nanoparticules de cérium n'est donc pas observée à travers les essais de vieillissement accélérés en brouillard salin. Ceci peut s'expliquer soit par une influence mineure de l'incorporation de nanoparticules, soit par le fait que la technique du brouillard salin, bien que largement employée dans l'industrie, n'apporte qu'un nombre limité d'informations [Short1989]. Les techniques électrochimiques donnent accès à des informations complémentaires d'ordre mécanistique, de nature à conduire à une meilleure compréhension des phénomènes d'endommagement.

**Tableau 5.1.** Temps d'apparition de la rouille rouge lors de l'étude par brouillard salin (norme 9227) des trois configurations de revêtements Zn/CeO<sub>2</sub> (réalisés à 0, 15 et 25 g/L)

Concentration en particules dans le bain	Temps d'apparition de la rouille rouge (heures)	Epaisseur ( $\mu\text{m} \pm 1$ à $2\mu\text{m}$ )
0 g/L	158	10
15 g/L	158	8
25 g/L	158	12

La figure 5.3 présente les diffractogrammes des trois configurations étudiées avant et après vieillissement accéléré en brouillard salin. Ils sont constitués essentiellement d'hydroxychlorure de zinc (simonkoléite) (JCPDS n° 00-007-0155) (pic caractéristique à  $2\theta=13^\circ$  [Ligier1999]) et d'hydroxycarbonate de zinc (hydrozincite) (JCPDS n°00-019-1458) dont les mécanismes de formation seront expliqués dans le paragraphe suivant.

Hashimoto s'intéresse également à la caractérisation de revêtements composites Zn-SiO<sub>2</sub> avant et après des cycles d'humidification (avec solution saline 0,5% poids) et de séchage. Il observe que les intensités des pics de diffraction des produits de corrosion sont plus intenses, après tests de corrosion, pour le revêtement de zinc pur que pour le composite [Hashimoto1994]. Il attribue aux particules de SiO<sub>2</sub> un rôle de barrière aux réactions de corrosion. Les produits de corrosion ont été analysés après vieillissement. Les composés principaux sont l'hydroxychlorure de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>.ZnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) et l'oxyde de zinc ZnO en nettement moindre quantité.

Contrairement à Hashimoto, nous ne remarquons aucune influence des nanoparticules de cérine sur la séquence de formation des produits de corrosion du zinc en milieu salin, tant sont similaires la nature et la quantité relative des produits de corrosion, et ce quelle que soit la configuration considérée. En outre, les pics de diffraction associés à la cérine ne sont pas détectés pour les revêtements composites, sans doute en raison de la complexité du signal dû aux différentes autres phases diffractantes.

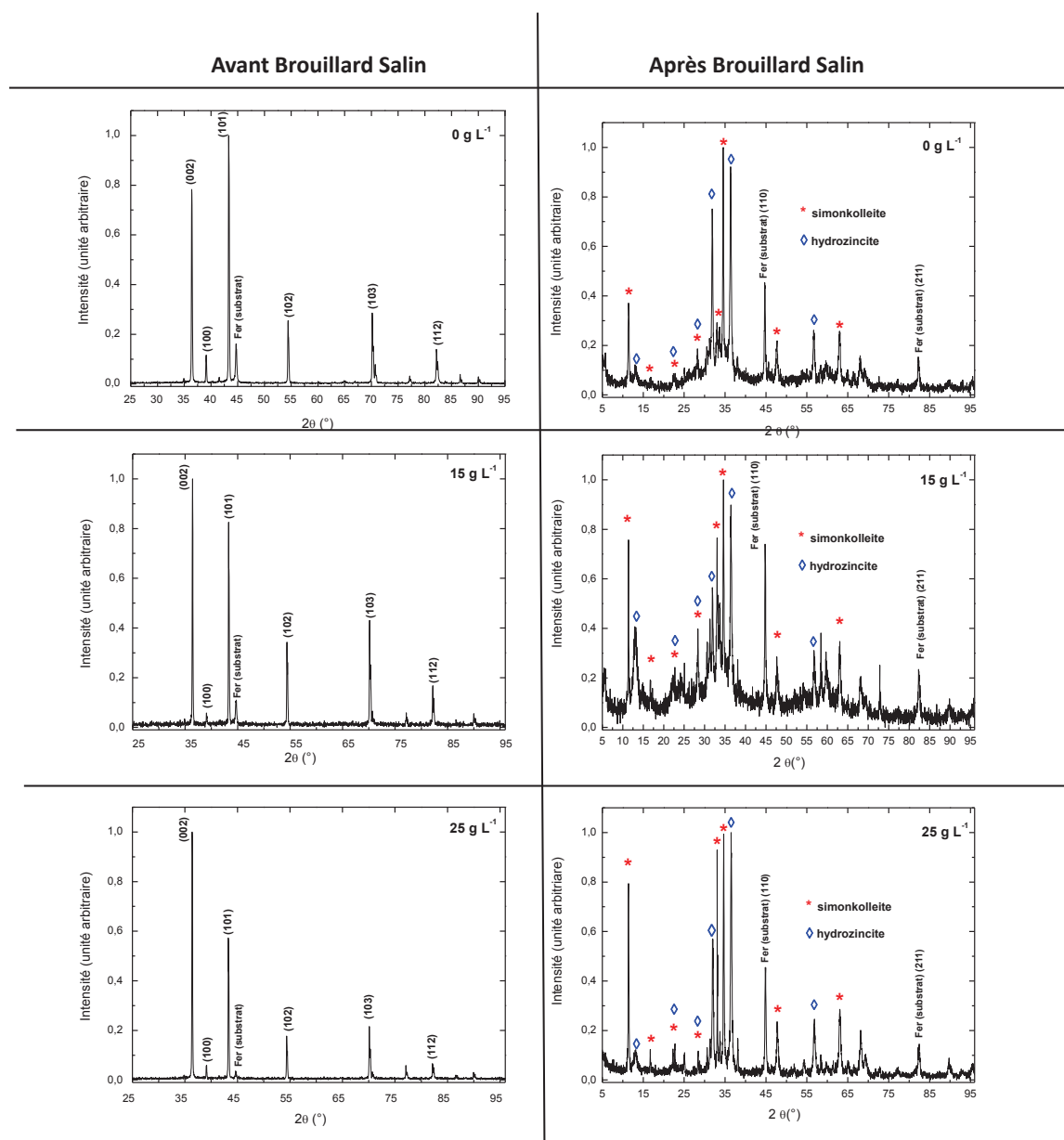
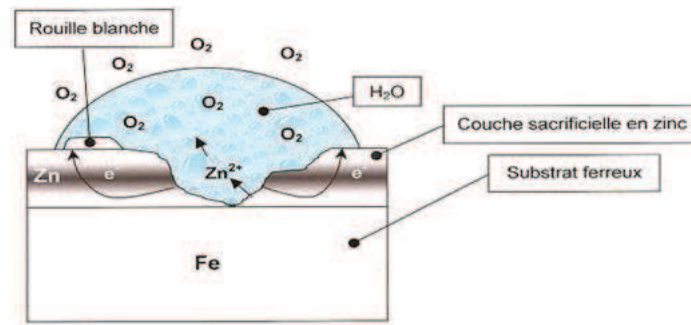


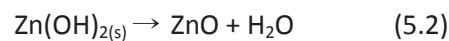
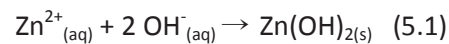
Figure 5.3. Comparaison des diffractogrammes de rayons X des trois configurations de revêtements nanocomposites avant et après étude au brouillard salin (après 158 heures)

Ceci nous amène à nous interroger sur la formation des produits de corrosion des revêtements à base de zinc, que l'on peut expliquer à partir du schéma de la figure 5.4.



**Figure 5.4.** Schéma des processus de corrosion des revêtements sacrificiels à base de zinc.

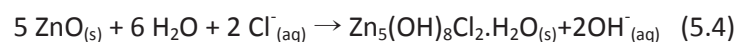
De par son caractère sacrificiel, le zinc a tendance à s'oxyder à la place de l'acier lorsqu'il est utilisé en tant que revêtement. La formation des produits de corrosion du zinc dans un environnement atmosphérique est un processus complexe qui peut connaître beaucoup d'évolution [Odnevall1995]. Lors des premières étapes de dissolution du zinc, une première réaction apparaît donnant naissance aux premiers produits de corrosion :



ZnO, appelé zincite, a un effet protecteur limité en milieu salin [Schikorr1964]. La notion de protection du film de zincite formé est liée à son adhérence et à sa compacité. Ce produit de corrosion se forme de façon uniforme à la surface de l'échantillon [de la Fuente2007]. En présence de  $\text{Cl}^{-}$  et  $\text{CO}_2$ , la zincite va ensuite se transformer en plusieurs composés. Le  $\text{CO}_2$  va se transformer au cours de l'équilibre calcocarbonique en carbonate qui va participer à la transformation de ZnO en hydroxycarbonate de zinc  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  plus communément appelé hydrozincite (HZ) [Graedel1989].



Concernant la transformation du ZnO en présence de  $\text{Cl}^{-}$ , un produit de corrosion appelé simonkoléite (ZHC) de formule  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  va apparaître.



Ces différentes réactions vont conduire à la formation d'une barrière de produits de corrosion à la surface du matériau, qui entraîne une augmentation de l'impédance de l'interface. Une diminution du couplage galvanique fer/zinc est observée suite à ce blocage de surface.

Lorsque le rôle sacrificiel de zinc s'estompe, le fer va se corroder en formant des produits de corrosion correspondant à la « rouille rouge » (oxyde de fer et oxyde de fer hydraté).

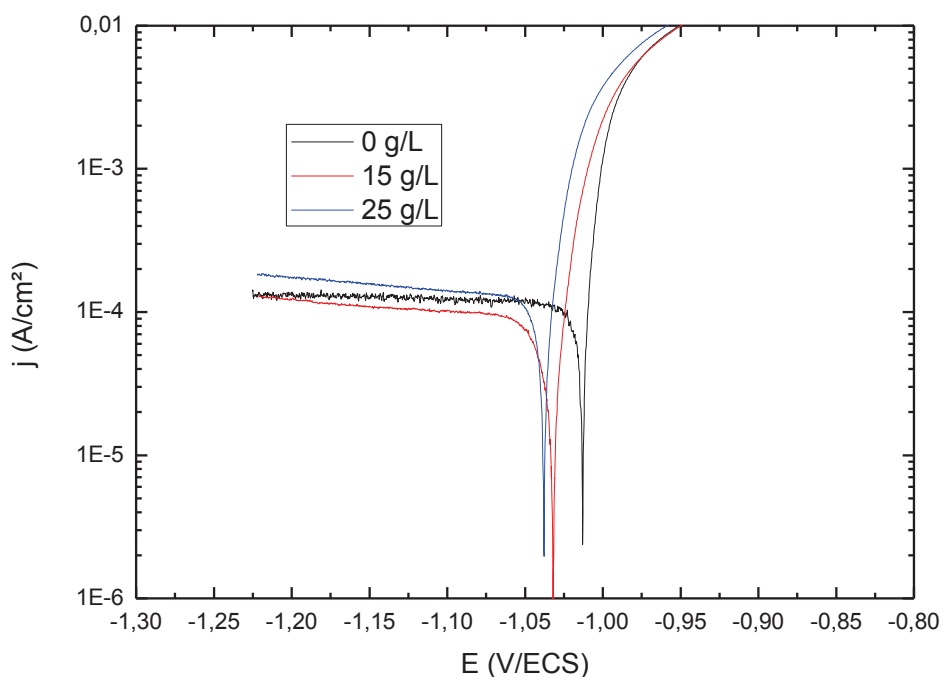
Dans notre cas de figure, l'introduction des particules ne semble pas modifier les cinétiques d'apparition des différents composés. Les phénomènes de corrosion des revêtements sont liés à

différents paramètres d'ordre métallurgique principalement (on peut citer la taille de grains, la densité de joints de grains, la texture, la composition, la présence d'impuretés). Nous avons choisi de nous concentrer sur l'influence de la texture qui est rapportée comme influençant fortement les propriétés des revêtements de zinc. Park ainsi que Vasilakopoulos affirment que les revêtements présentant une forte texture (002) possèdent une meilleure résistance à la corrosion [Park1998, Vasilakopoulos2010]. En effet une structure d'empilement de plaquettes hexagonales parallèles au substrat est plus dense en cristallites [Ashton1968]. Les densités de plans empilés pour les métaux à maille hexagonale comme le zinc varient selon :  $\rho(110) < \rho(100) < \rho(002)$ . Dans notre cas, comme les différentes configurations révèlent des morphologies identiques, il n'est pas surprenant que la tenue au brouillard salin soit peu discriminante.

Des techniques plus fines comme les techniques électrochimiques nous permettraient d'obtenir plus d'informations sur l'influence des nanoparticules sur la réactivité des revêtements composites Zn/CeO<sub>2</sub>.

## 2. Essais potentiodynamiques

Les courbes de polarisation des différents revêtements après une heure d'immersion en milieu salin sont présentées dans la figure 5.5 en échelle semi-logarithmique. Deux essais reproductibles ont été réalisés pour chaque condition. Les valeurs de potentiel et de densité de courant de corrosion déduites de ces courbes sont présentées dans le tableau 5.2.



**Figure 5.5.** Courbes potentiodynamiques des revêtements composites électrodéposés sur acier en courant continu avec différentes concentrations en particules dans le bain

**Tableau 5.2.** Valeurs des potentiels et densités de courant de corrosion des revêtements composites

Concentration en nanoparticules dans le bain	$E_{\text{corr}}$ (V / ECS)	$J_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
0 g/L	-1,013	100
15 g/L	-1,032	90
25 g/L	-1,038	120

D'après les valeurs de potentiels de corrosion, l'incorporation de nanoparticules fait tendre  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs légèrement plus négatives, donnant ainsi un caractère encore plus sacrificiel au revêtement. Les densités de courant de corrosion restent également très voisines.

Ces résultats rappellent ceux de Ranganatha qui travaille avec des revêtements Zn-CeO<sub>2</sub>. Cependant, il faut garder à l'esprit que Ranganatha synthétise ses revêtements en présence de surfactant CTAB, qui comme discuté dans le chapitre 1, favorise une morphologie plus aciculaire avec des cristallites orientées préférentiellement perpendiculairement au substrat [Ranganatha2012]. Ranganatha présente des courbes de Tafel en milieu salin 3,5% poids avec des potentiels de corrosion du composite Zn/CeO<sub>2</sub> de -1,08V/ECS et de -1,03V/ECS pour le revêtement sans particules. Il observe également des taux de dissolution plus faibles avec particules : 3 g/h pour zinc seul, 0,2 g/h pour Zn/CeO<sub>2</sub>. Il attribue cette meilleure résistance au fait que les processus de corrosion s'initient aux joints de grains or puisque les particules se localisent essentiellement aux joints de grains, elles pourraient gêner les mécanismes de corrosion.

Frade remarque également des potentiels de corrosion légèrement plus négatifs (de l'ordre de 6 mV) pour le composite Zn/TiO<sub>2</sub> obtenus en courants pulsés par rapport au zinc pur [Frade2011]. Il déduit également des courants de corrosion du composite plus faible par rapport au zinc seul, respectivement 17,1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour le composite contre 124  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour le zinc pur.

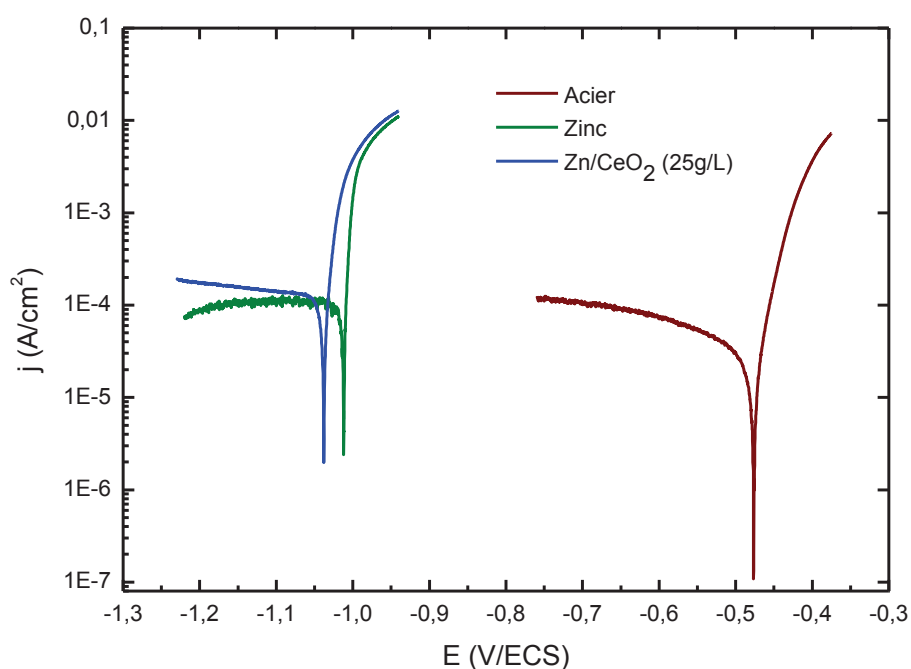
Au contraire, de nombreux autres travaux font état d'une évolution du potentiel d'abandon vers des potentiels plus nobles lors de l'incorporation des nanoparticules, mais dans tous les cas, l'influence de l'ajout de nanoparticules sur le potentiel de corrosion est très peu marquée. Vlasa montre que les revêtements composites Zn/TiO<sub>2</sub> ont des potentiels de corrosion (après 1 heure d'immersion) moins négatifs que celui du zinc pur (-1,027 V/ECS pour le zinc pur contre -1,018 V/ECS pour Zn/TiO<sub>2</sub>) [Vlasa2010]. Ceci sous-entendrait selon l'auteur que les composites seraient moins actifs, hypothèse justifiée par des courants de corrosion plus faibles (40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour le composite contre 110  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour le zinc pur). Les nanoparticules agiraient comme des sites passivants diminuant la tendance du revêtement à se corroder. Praveen estime que les nanoparticules remplissent les défauts micrométriques (microporosités, hétérogénéités, pores généralement de l'ordre du micron) protégeant ainsi le revêtement, ces défauts étant des sites favorisant la dissolution du métal [Praveen2008]. Il justifie ainsi le caractère moins actif de ces revêtements Zn/TiO<sub>2</sub> (-1,015V/ECS contre -1,025V/ECS pour le zinc) et en déduit une meilleure résistance à la corrosion. Vlasa affirme que lorsque la teneur en particules dans le bain franchit un seuil (10 g/L), le courant de corrosion recommence à augmenter (90  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) dû à des défauts et hétérogénéités chimiques générés par les

particules. Nous observons également ce même phénomène d'augmentation de la densité de courant de corrosion pour les fortes teneurs en particules (25 g/L) même si encore une fois on reste sur des valeurs très voisines quelle que soit la configuration.

Xia constate également un léger décalage du potentiel d'abandon vers les potentiels plus nobles (-1,16V/ECS contre -1,11V/ECS) avec l'addition de particules. Deux hypothèses [Sen2011] ont été émises pour en expliquer l'origine : les particules de zircone stabilisée à l'yttrine (inertes et isolantes) protégeraient le zinc sous-jacent du milieu de corrosion [Sen2011], et elles pourraient aussi renforcer et supporter les produits de corrosion comme le suggèrent Hashimoto et Abe [Hashimoto1994].

Les différences restent cependant assez mineures (30 mV) entre la configuration de zinc seul et celle à 25 g/L en nanoparticules de cérine. Il est donc difficile de conclure catégoriquement quant à un rôle marqué de la phase de renfort sur leur pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion. Si nous considérons les résultats de brouillard salin qui représente un essai de vieillissement très sévère, cela ne semble pas être le cas.

En conclusion, il est à retenir que l'incorporation de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  ne change pas radicalement le caractère sacrificiel du revêtement, comme le montre la figure 5.6, le potentiel de corrosion étant très proche de celui d'un échantillon de zinc massif.



**Figure 5.6.** Essais potentiodynamiques sur revêtements composites à 25 g/L en particules, sur un échantillon massif de zinc et sur échantillon non revêtu (substrat)

En complément des essais potentiodynamiques, nous nous sommes intéressés à l'évolution du potentiel d'abandon des revêtements sur de longues durées d'immersion.

### 3. Etude de l'évolution temporelle du potentiel d'abandon

La figure 5.7 montre l'évolution sur quatre jours du potentiel d'abandon des échantillons nanocomposites dans une solution NaCl à 35 g/L à 25°C. Deux essais reproductibles ont été réalisés pour chaque condition.

On retrouve sur les premières heures de l'essai des valeurs de potentiels d'abandon très proches entre les différents échantillons. Ces valeurs sont conformes aux valeurs relevées sur les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues après 1 heure d'immersion.

Lors des premières heures d'immersion, le potentiel d'abandon des trois configurations évolue vers des valeurs légèrement moins nobles que l'on peut attribuer soit à une accélération du processus de dissolution anodique due à la dégradation de la couche d'oxyde de zinc (ZnO) formée au contact de l'air, soit à une dissolution préférentielle au niveau des pointes associées à une rugosité tourmentée des revêtements de zinc. Cette dissolution préférentielle à l'échelle microstructurale entraîne des cinétiques de dissolution rapides durant les premières heures d'immersion.

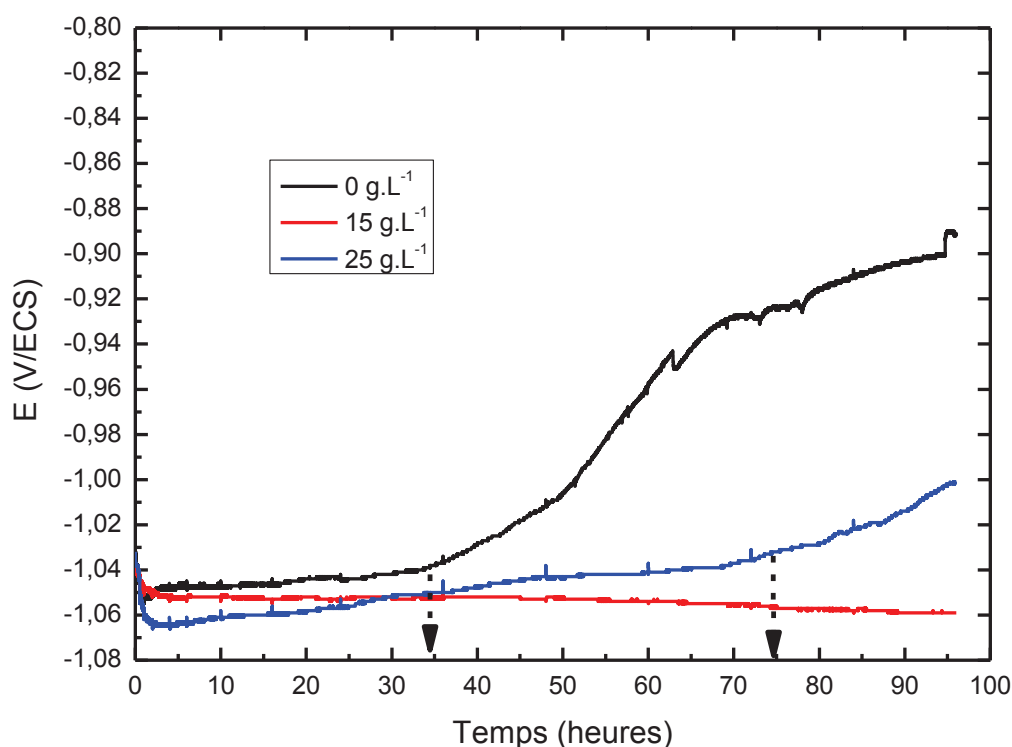
Le potentiel se stabilise ensuite ce qui correspond au recouvrement du revêtement par les produits de corrosion à base de zinc qui jouent le rôle de barrière pouvant diminuer les cinétiques de corrosion, mais n'empêchant pas les processus électrochimiques de se poursuivre. Ces composés sont constitués de différents produits de corrosion du zinc possédant une faible solubilité, et qui précipitent donc à la surface du revêtement [Barranco2004].

Un « décrochage » du potentiel d'abandon du revêtement de zinc seul par rapport aux configurations contenant les nanoparticules est observé après 35h d'immersion. Cette brutale variation qui intervient à partir de 35 heures pour le zinc pur peut correspondre à la progressive dégradation du film qui lors de sa dissolution entraîne une évolution du ratio  $\frac{S_{anode}}{S_{cathode}}$ . Des porosités ouvertes se découvrent lors de la dissolution du revêtement induisant une contribution significative de la surface de l'acier (cathode) exposée au milieu corrosif dans le comportement à la corrosion du revêtement composite. Le potentiel d'abandon de la pièce revêtue tend alors vers le potentiel d'abandon du substrat, mettant ainsi en évidence une perte progressive du caractère sacrificiel du revêtement [El-Mahdy2000]. Cet anoblissement est plus modéré et retardé pour la configuration à 25 g/L (aux alentours de 85 heures), alors que pour le film issu du bain à 15 g/L, le potentiel reste stable tout au long de l'immersion.

Le revêtement de zinc pur subit donc de manière plus marquée et précoce la corrosion. Sachant que les épaisseurs des revêtements sont similaires, tout comme les morphologies, les particules semblent donc améliorer sur le long terme le comportement anticorrosion.

On peut expliquer ce résultat en faisant référence aux deux hypothèses évoquées par Xia [Xia2009]: les nanoparticules pourraient jouer le rôle de barrière physique entre le revêtement et le milieu corrosif en comblant certaines porosités (porosités observées dans le chapitre 4). Ces mêmes nanoparticules pourraient jouer le rôle de renfort dans les films de produits de corrosion et augmenter ainsi leur résistance mécanique, engendrant ainsi une plus grande stabilité de ces films.





**Figure 5.7.** Evolution du potentiel d'abandon des revêtements composites électrodéposés en courant continu avec différentes concentrations en particules dans le bain (milieu NaCl 35 g/L durée des essais de 96 heures)

Par comparaison avec des études antérieures, nos observations de suivi de potentiel d'abandon en fonction du temps rejoignent celles faites en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par Frade et son équipe avec des revêtements composites Zn/TiO<sub>2</sub> obtenus en courants pulsés [Frade2011]. Ils constatent, sur 24 heures, que le potentiel d'abandon du composite reste moins noble que celui du zinc pur. Pendant les premiers instants, une diminution du potentiel est observée et attribuée à l'oxydation du zinc et à la croissance d'une couche de produits de corrosion inhibant la réaction cathodique et expliquant un potentiel en circuit ouvert plus négatif. Nous attribuons plutôt cette évolution à la présence, préalablement à l'essai, d'un léger film d'oxyde à la surface du revêtement. Ce dernier se dégraderait dans les premiers instants d'immersion, rendant le matériau plus actif, et expliquant le décalage du potentiel vers des valeurs plus cathodiques. Le potentiel augmente ensuite et se stabilise. Frade attribue la différence d'évolution des potentiels du zinc et du composite à une composition différente des produits de corrosion. Ceci ne semble pas être le cas pour nos échantillons comme le démontre l'étude par diffraction des rayons X des échantillons corrodés.

D'après les travaux de Frade, le potentiel en circuit ouvert du composite est toujours plus négatif durant la durée de l'essai (d'environ 40 mV), indiquant un caractère moins noble du composite. Il en résulte qu'il faut une plus grande énergie pour dissoudre le zinc dans le revêtement zinc seul par rapport au composite, sous entendant que les particules favorisent l'oxydation du zinc, sans doute à cause des hétérogénéités qui peuvent être des sites actifs pour la dissolution du zinc. Ceci rejoint les

hypothèses de Chen et Mansfeld qui attribuent la plus grande susceptibilité aux interfaces électrochimiquement actives entre la matrice métallique et les renforts de céramique [Chen1997].

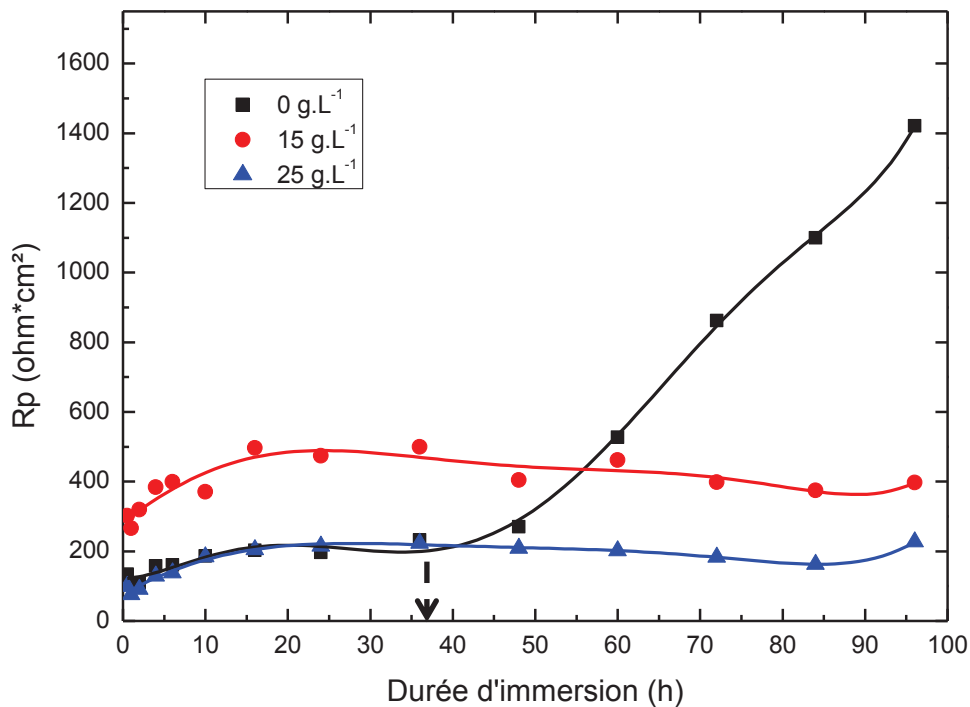
Vathsala suit l'évolution du potentiel en circuit ouvert du système Zn/ZrO<sub>2</sub> pendant 10 heures. Le potentiel du composite est toujours plus noble (différence mineure de l'ordre de 10 mV). Dans les 2 cas il y a une forte variation au cours de la première heure, et ensuite une stabilisation [Vathsala2011].

Azizi (système Zn/SiO<sub>2</sub>/mica) suit l'évolution du potentiel de corrosion pendant 14 jours [Azizi2005]. Les potentiels des revêtements composites s'anoblissent plus tardivement au cours de l'essai. Pendant les premiers instants d'immersion, les potentiels mesurés sont voisins quelle que soit la configuration et les valeurs sont proches du potentiel d'abandon d'une électrode de zinc pur. Après 15 minutes d'immersion, la rouille blanche apparaît sur tous les échantillons. Après quelques jours, les mécanismes de corrosion aboutissent à la perforation de la couche de zinc, une évolution vers le potentiel de corrosion du fer est observée. Nous observons exactement le même comportement pour le potentiel d'abandon et nous l'attribuons à la multiplication des porosités dans le revêtement qui amplifie les processus de corrosion. Les configurations avec particules montrent une variation moins marquée et plus tardive. Les auteurs attribuent ceci au fait que les particules agiraient comme barrière de diffusion pour H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>. Nous émettons plutôt l'hypothèse que les particules pourraient être des sites de germination des produits de corrosion et permettent une meilleure accroche de ces mêmes produits.

En conclusion, les essais d'immersion sur une longue durée permettent de relever une différence significative entre les différentes couches. Les revêtements avec particules ont des potentiels d'une plus grande stabilité sur les 96 heures de l'essai, témoignant d'une relative amélioration de la durabilité grâce aux particules. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux du paragraphe suivant, considérant le suivi des résistances de polarisation dans le même milieu et sur la même durée.

#### **4. Evolution temporelle de la résistance de polarisation**

Les valeurs de résistance de polarisation des différents échantillons à épaisseur comparable immergés en milieu salin sont présentées en figure 5.8 et mises en relation avec les potentiels de la figure 5.7.



**Figure 5.8.** Évolution des valeurs de résistance de polarisation en fonction du temps des revêtements composites électrodéposés en courant continu avec différentes concentrations en particules dans le bain (milieu NaCl 35g/L durée des essais 96H)

Les valeurs de résistance de polarisation permettent d'évaluer l'aptitude d'un matériau à résister à la corrosion [Koleva2005]. La résistance de polarisation  $R_p$  correspond à la résistance d'un matériau à l'oxydation lorsque celui-ci est soumis à l'application d'un potentiel, elle se définit par [Barranco2004]:

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0}$$

Il est à noter qu'un des atouts de la mesure de  $R_p$  est qu'elle nuit peu à l'interface, le balayage en potentiel autour du potentiel libre étant de faible amplitude. La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion, ce qui donne une signification de la cinétique de dégradation au cours du temps. Dans tous les cas, la résistance de polarisation augmente légèrement durant les dix premières heures d'immersion. Cette augmentation serait liée à la dissolution du zinc qui conduit à la formation de produits de corrosion adhérents limitant l'apport d'espèces agressives vers l'interface métal/solution. Ensuite, une stabilisation des valeurs de  $R_p$  est observée signifiant une dégradation constante à travers le film protecteur de produits de corrosion. Une différence dans l'évolution des  $R_p$  est notée dans le cas du revêtement de zinc pur sur acier. En effet, les valeurs de résistance de polarisation augmentent continuellement après 40h d'immersion.

Cette évolution de  $R_p$  est à mettre en parallèle à l'anoblissement du potentiel d'abandon présenté en figure 5.7. Nous présumons que ce phénomène serait associé à la dégradation du revêtement de zinc, et notamment sa « perte » de protection sacrificielle de l'acier. En effet, lors de la dissolution du revêtement, l'acier sera mis progressivement en contact avec la solution corrosive à travers les défauts. La fraction surfacique des défauts augmente continuellement favorisant la dissolution du zinc par couplage galvanique avec l'acier. Lorsque le revêtement n'assure plus de protection, l'évolution de  $R_p$  traduit la dégradation de l'acier à travers les produits de corrosion du zinc, qui constituent une barrière partielle à la diffusion de l' $O_2$  dissous. Ceci explique l'évolution de  $R_p$  et  $E_{ab}$  après 40 heures d'immersion. Cette dégradation de l'acier est confirmée par des observations visuelles qui montrent de faible quantité de produits de corrosion de l'acier que l'on distingue à travers la couche de produits de corrosion blanchâtre du zinc.

Pour les revêtements composites, les valeurs de  $R_p$  restent stables tout le long de l'essai d'immersion, signifiant que le film de produits de corrosion semble plus compact ou adhérent en présence des particules. Hashimoto et Abe avaient montré que les particules pouvaient servir de support à la formation de produits de corrosion, ce qui modifie sa compacité. Pour expliquer la stabilité de l'interface au cours de l'essai, nous émettons l'hypothèse que les mécanismes de corrosion atteignent pour les configurations avec particules un régime quasi-stationnaire. Ces mécanismes continuent à se produire à travers le film protecteur, ce qui expliquerait que les valeurs de  $R_p$  n'augmentent pas fortement, elles sont notamment légèrement plus élevées pour la configuration 15 g/L.

La comparaison de nos résultats avec les données de la littérature est compliquée, tant sont rares les études proches de la nôtre. De plus, les mesures de  $R_p$  sont généralement obtenues après quelques minutes d'immersion seulement. Par exemple Frade obtient des valeurs de  $R_p$  déduites à partir des courbes de Tafel : 668,9  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour le composite et 134,4  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour le zinc pur attribuant ainsi de plus faibles densités de courant de corrosion en présence de particules. Ces observations restent cependant phénoménologiques dans le sens où l'implication des particules dans l'effet bénéfique en termes de résistance à la corrosion ne peut se faire sans tenir compte des autres paramètres métallurgiques. Si l'on compare avec nos valeurs de résistances de polarisation, nous remarquons que dans les trois cas, les valeurs sont proches dans les premières heures de l'immersion, comprises entre 100 et 400  $\Omega/\text{cm}^2$ , ce qui ne nous permet pas d'anticiper sur le comportement à plus long terme.

## Conclusion

L'influence de l'incorporation de nanoparticules de cérine sur les propriétés de revêtements à base zinc a été étudiée. L'incorporation de nanoparticules induit une amélioration de la microdureté, les valeurs de dureté étant quasiment doublées. Cependant, il est honnête de souligner que les duretés obtenues restent bien en deçà des valeurs affichées pour des alliages de Zn-Ni, de l'ordre de 200 à 400 HV. Les évolutions de dureté, reportées dans la littérature sur des nanocomposites à matrice métallique, ne sont que très rarement corrélées à des études de localisation et de distribution des particules au sein de la matrice métallique.

Il est difficile d'attacher une influence directe des particules sur la durabilité des revêtements que ce soit à une échelle macroscopique comme le brouillard salin, ou plus fine au travers des paramètres électrochimiques. Malgré un léger décalage du potentiel d'abandon vers des valeurs plus cathodiques, l'incorporation des particules ne semble pas modifier fortement les mécanismes élémentaires d'oxydation de la matrice métallique. Une plus longue stabilité du potentiel d'abandon avec le temps pour les revêtements contenant des particules et pour une gamme d'épaisseur comparable suggère une amélioration mineure qui se traduirait probablement par une stabilisation des cinétiques de corrosion suite à un blocage des sites d'oxydation en présence des particules. Certains auteurs ont suggéré que l'incorporation des particules au sein du film de produits de corrosion conduit à une amélioration de sa compacité et adhérence mécanique conférant un effet barrière entre le milieu et le revêtement plus efficace.

Nos observations sont comparables à celles relatées dans les différents travaux publiés, même si la plupart des auteurs se contentent de montrer une légère amélioration de la durabilité, sans souligner l'incertitude des mesures ni leur similitude. Il reste cependant difficile de comparer les travaux des différents papiers entre eux. Comme Frade l'évoque en se référant aux travaux de Praveen, les renforts et la composition du milieu corrosif ne sont pas les mêmes, ni même la texture et la morphologie des revêtements. Or microstructure et texture jouent un rôle primordial dans le comportement des revêtements de zinc vis-à-vis de la corrosion, comme l'affirme Park [Park1998]. Une texture selon le plan (002) parallèle au substrat assure ainsi une meilleure tenue à la corrosion. Les larges plaquettes hexagonales (plusieurs microns de largeur et quelques dizaines à centaines de nanomètres d'épaisseur [Kondo2000]), densément empilées parallèlement au substrat, protègent le substrat d'acier, car peu de joints de grains sont exposés à la solution corrosive. Dans notre cas de figure les textures et morphologies des revêtements n'étant quasiment pas modifiées par l'incorporation de nanoparticules, il n'est donc pas surprenant de retrouver des comportements à la corrosion très voisins. Nous évoquerons dans le chapitre suivant le rôle de la microstructure du revêtement pour lequel nous proposons un modèle de mécanisme de croissance. L'incorporation des particules au sein de la matrice métallique est fortement dépendante de ce facteur. D'autres modes d'application du courant comparativement aux courants continus pourraient permettre d'obtenir des revêtements aux propriétés encore améliorées. Ceci nous conduira à l'élaboration de revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub> sous courant pulsé.

## Références

- [Ashton1968]** R.F. Ashton, M.T. Hepworth (1968) Effect of Crystal Orientation on the Anodic Polarization and Passivity of Zinc. *Corrosion* 24(2):50-53
- [Azizi2005]** M. Azizi, W. Schneider, W. Plieth (2005) Electrolytic co-deposition of silicate and mica particles with zinc. *Journal of Solid State Electrochemistry* 9(6):429-437
- [Barranco2004]** V. Barranco, S. Feliu Jr, S. Feliu (2004) EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings. *Corrosion Science* 46(9):2203-2220
- [Berçot2003]** P. Berçot (2003) Dépôts composites par électrolyse Paramètres et applications. Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux base documentaire : TIB359DUO(ref. article : m1623)
- [Chen1997]** C. Chen, F. Mansfeld (1997) Corrosion protection of an Al 6092/SiCP metal matrix composite. *Corrosion Science* 39(6):1075-1082
- [de la Fuente2007]** D. de la Fuente, J.G. Castaño, M. Morcillo (2007) Long-term atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science* 49(3):1420-1436
- [El-Mahdy2000]** G.A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru (2000) Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet–dry conditions. *Corrosion Science* 42(1):183-194
- [Frade2011]** T. Frade, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, D. Alberts, R. Pereiro, B. Fernández (2011) Studies on the Stability of Zn and Zn – TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Prepared by Pulse Reverse Current. *Journal of The Electrochemical Society* 158(3):C63-C70
- [Graedel1989]** T. Graedel (1989) Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society* 136(4):193C-203C
- [Hammami2012]** Hammami (2012) Study of Zn-Ni Alloy Coatings Modified by Nano-SiO<sub>2</sub> Particles Incorporation. *International Journal of Corrosion* 2012
- [Hashimoto1994]** S. Hashimoto, M. Abe (1994) The characterization of electrodeposited Zn-SiO<sub>2</sub> composites before and after corrosion test. *Corrosion Science* 36(12):2125-2137
- [Koleva2005]** D. Koleva, N. Boshkov, G. Raichevski, L. Veleva (2005) Electrochemical corrosion behaviour and surface morphology of electrodeposited zinc, zinc–cobalt and their composite coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 83(4):188-193

- [Kondo2000]** K. Kondo, A. Ohgishi, Z. Tanaka (2000) Electrodeposition of Zinc - SiO<sub>2</sub> Composite. Journal of The Electrochemical Society 147(7):2611-2613
- [Ligier1999]** V. Ligier, M. Wéry, J.-Y. Hihn, J. Faucheu, M. Tachez (1999) Formation of the main atmospheric zinc end products: NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>· 6H<sub>2</sub>O, Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>· nH<sub>2</sub>O and Zn<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>· 5H<sub>2</sub>O in [Cl<sup>-</sup>][SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>][HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>][H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] electrolytes. Corrosion Science 41(6):1139-1164
- [Low2006]** C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh (2006) Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. Surface and Coatings Technology 201(1-2):371-383
- [Odnevall1995]** I. Odnevall, C. Leygraf (1995) Reaction sequences in atmospheric corrosion of zinc. ASTM special technical publication 1239:215-215
- [Park1998]** H. Park, J.A. Szpunar (1998) The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. Corrosion Science 40(4-5):525-545
- [Praveen2008]** B.M. Praveen, T.V. Venkatesha (2008) Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings. Applied Surface Science 254(8):2418-2424
- [Ramanauskas1997]** R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M.A. Pech-Canul (1997) Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. Surface and Coatings Technology 92(1-2):16-21
- [Ranganatha2012]** S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, M.K.P. kumar (2012) Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. Surface and Coatings Technology 208(0):64-72
- [Schikorr1964]** G. Schikorr (1964) Korrosionsverhalten von Zink und Zinküberzügen an der Atmosphäre Vorgetragen auf der Diskussionstagung. Atmosphärische Korrosion der Metalle 15:537-543
- [Sen2011]** R. Sen, S. Das, K. Das (2011) Effect of stirring rate on the microstructure and microhardness of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating and investigation of the corrosion property. Surface and Coatings Technology 205(13-14):3847-3855
- [Short1989]** N.R. Short, A. Abibsi, J.K. Dennis (1989) Corrosion resistance of electroplated zinc alloy coatings. Transactions of the Institute of Metal Finishing 67 pt 3:73-77
- [Vasilakopoulos2010]** D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian (2010) Electrochemical codeposition of PMMA particles with zinc. Surface and Coatings Technology 205(1):110-117

**[Vathsala2011]** K. Vathsala, T.V. Venkatesha (2011) Zn–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. Applied Surface Science 257(21):8929-8936

**[Vlasa2010]** A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L. Muresan (2010) Electrodeposited Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior. Journal of Applied Electrochemistry 40(8):1519-1527

**[Xia2009]** X. Xia, I. Zhitomirsky, J.R. McDermid (2009) Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. Journal of Materials Processing Technology 209(5):2632-2640





# **Chapitre VI**

## **Vers de nouvelles morphologies de revêtements nanocomposites**

—

## **Elaboration sous courant pulsé**

## SOMMAIRE CHAPITRE VI

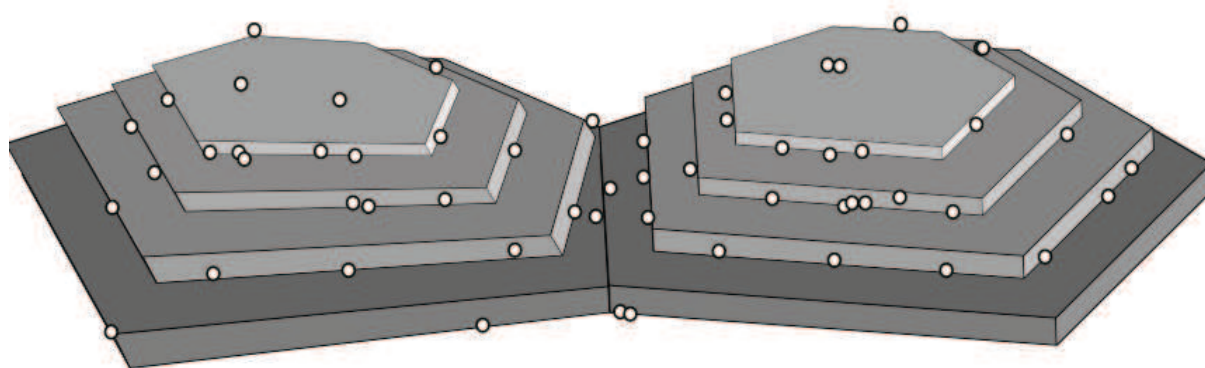
Introduction.....	- 159 -
I. Vers une modification de la microstructure.....	- 159 -
II. Influence de l'électrodéposition en régime pulsé sur la morphologie des revêtements composites à matrice métallique .....	- 161 -
1. Approche phénoménologique décrite dans la littérature.....	- 161 -
2. Application des courants pulsés aux revêtements de zinc.....	- 162 -
III. Stratégie de choix des paramètres d'électrodéposition et synthèse des revêtements.....	- 163 -
1. Approche empirique, définition d'un plan d'expérience .....	- 163 -
2. Influence des ultrasons et du surfactant SDS sur la morphologie des dépôts élaborés en régime pulsé .....	- 164 -
3. Influence de l'ajout des nanoparticules .....	- 169 -
IV. Propriétés fonctionnelles .....	- 173 -
1. Dureté.....	- 173 -
2. Comportement à la corrosion des revêtements nanocomposites à matrice métallique .....	- 173 -
a. Comportement des revêtements vieillis en enceinte climatique .....	- 174 -
b. Détermination des potentiels et courants de corrosion .....	- 175 -
Conclusion et perspectives : courants pulsés inversés .....	- 177 -
Références.....	- 178 -

## Introduction

Ce chapitre aborde la démarche que nous avons mise en œuvre pour modifier la morphologie du revêtement de zinc. Nous proposons ici tout d'abord un modèle d'incorporation des nanoparticules dans la matrice de zinc. La codéposition étant majoritairement influencée par la morphologie du zinc, il semble nécessaire d'utiliser d'autres techniques que l'électrodéposition en courant continu pour changer cette microstructure. Les courants pulsés se sont donc imposés dans l'optique d'obtenir une morphologie plus fine et plus nodulaire, que nous estimons plus propice à l'incorporation des particules. L'utilisation des courants pulsés est rapportée comme permettant d'affiner la morphologie et la taille de grains [El-Sherik1997]. Le régime pulsé permet en effet d'augmenter la vitesse de nucléation en limitant la contribution de la cinétique de croissance [Vasilakopoulos2006]. L'intérêt principal est de pouvoir imposer des intensités de courant élevées sur des temps ( $T_{on}$ ) très courts et de modifier ainsi les phénomènes de germination/croissance [Nguyen1998]. Un descriptif du principe de base des courants pulsés est fourni au chapitre 2.

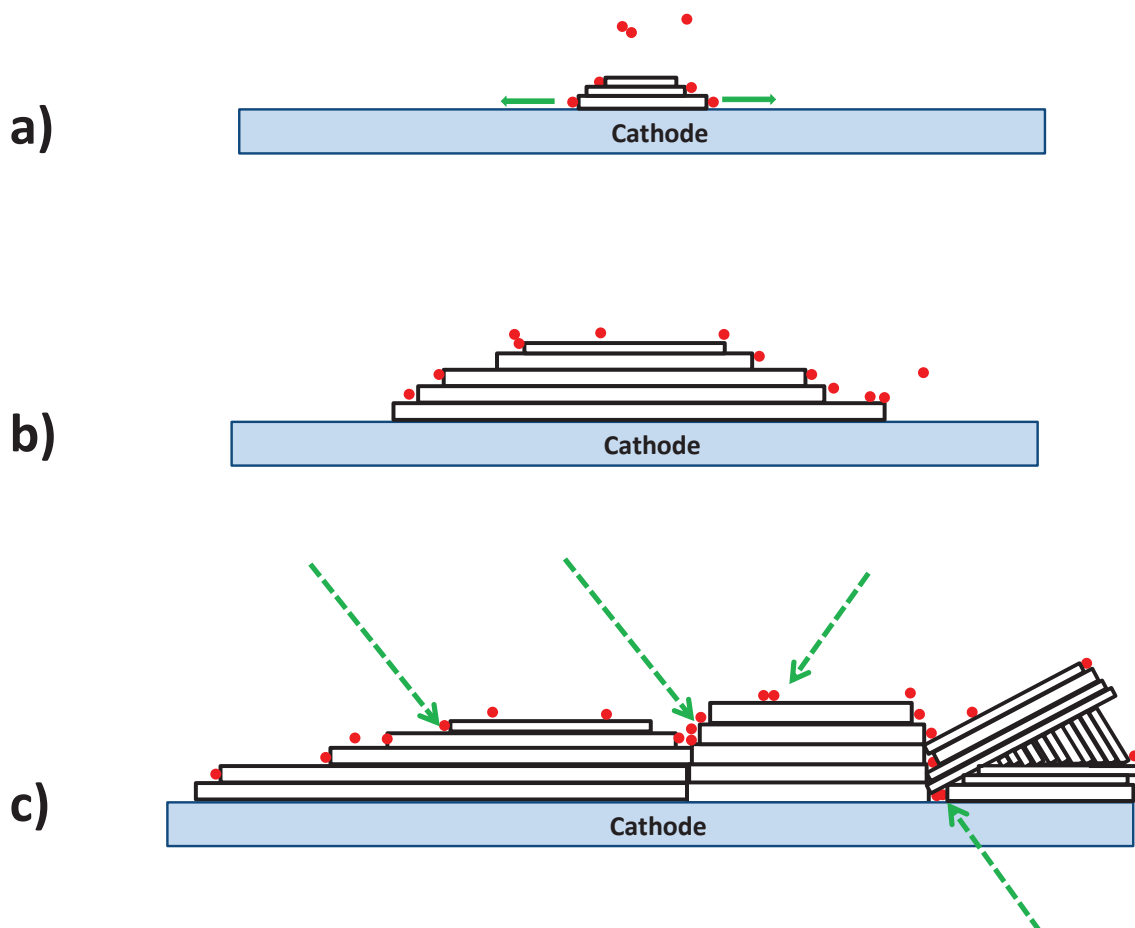
## I. Vers une modification de la microstructure

Les nanoparticules ont une influence modérée sur les propriétés fonctionnelles des revêtements (Cf chapitre 4). On peut attribuer ceci, comme nous l'avons déjà précisé auparavant, au fait que l'incorporation de nanoparticules interfère peu sur la morphologie des films. Par ailleurs, comme nous l'avons exposé dans le chapitre 4, les taux de codéposition sont relativement faibles. Nous avons tenté d'expliquer cette faible codéposition par le fait que les nanoparticules se retrouvent principalement sur les bords des empilements de plaquettes hexagonales, comme suggéré sur la figure 6.1.



**Figure 6.1.** Schéma de la répartition des nanoparticules de cérine dans la matrice zinc caractérisée par un empilement de plaquettes hexagonales.

Selon nous, la croissance des plaquettes hexagonales de zinc tend à repousser une part importante des nanoparticules vers la surface du revêtement, les autres étant isolées dans des porosités ou le long de joints de « colonne ». Lors de la croissance du revêtement, il y a donc anisotropie d'incorporation comme suggéré par le schéma de la figure 6.2.



**Figure 6.2.** Schéma d'incorporation des particules lors de la croissance du revêtement de zinc. (a) croissance des premières plaquettes hexagonales latéralement – exemple d'une orientation (002). (b) les nanoparticules se localisent essentiellement sur les bords des plaquettes (c) les nanoparticules ont été repoussées en surface du revêtement. Quelques agglomérats subsistent dans des porosités en profondeur. Les flèches en pointillés verts indiquent les différentes positions des nanoparticules.

Dans le but d'améliorer le taux d'incorporation et les propriétés des revêtements, il paraît donc intéressant de modifier cette microstructure caractérisée par un enchevêtrement bidimensionnel de plaquettes hexagonales, et de réduire la taille des cristallites. Pour ce faire, nous avons donc choisi d'élaborer des revêtements par électrodéposition en mode courant pulsé que nous développons dans ce chapitre [Vasilakopoulos2006]. La technique d'électrodéposition par courant pulsé permet en effet d'élargir la gamme de paramètres d'électrodéposition, aboutissant à une plus grande variété de morphologies d'électrodépôts, notamment conduisant à un affinement de la microstructure du revêtement.

## II. Influence de l'électrodéposition en régime pulsé sur la morphologie des revêtements composites à matrice métallique

### 1. Approche phénoménologique décrite dans la littérature

Dans le cas de l'élaboration de nanocomposites, l'électrodéposition en régime pulsé est rapportée comme étant susceptible de favoriser l'incorporation de nanoparticules [Nguyen1998]. Plusieurs travaux, consacrés en particulier aux matrices nickel et ses alliages montrent des couches plus chargées associées à une distribution plus uniforme des particules dans le revêtement, comparées à ceux obtenus en courant continu. A titre d'exemple, Stroumbouli travaillant avec un système Ni/WC à partir d'un bain de Watts, fait état d'une augmentation de 12% et jusqu'à 30% massique de WC avec une répartition plus homogène [Stroumbouli2005]. Les revêtements ainsi obtenus peuvent être optimisés en faisant varier les paramètres d'électrodéposition comme la densité de courant, le rapport cyclique et la fréquence des pulses. Un choix adéquat de ces paramètres permet l'obtention de dépôts avec la composition, la structure et la compacité souhaitées [Chandrasekar2008].

Il est habituellement considéré que la densité de courant imposée pendant le pulse provoque « l'épuisement » des ions métalliques à la proximité de la cathode [Nguyen1998]. Pendant le temps « mort » ( $T_{off}$ ), un réapprovisionnement de cette région interfaciale se produit, et lorsqu'à la fin de ce cycle, un nouveau « pulse » est déclenché, le cycle se répète. Le nombre de variables en régime pulsé est plus important comparativement au régime continu. Une approche empirique est souvent décrite dans la littérature pour choisir les valeurs affectées à ces variables.

En modifiant ces paramètres, des changements de surtension cathodique ont lieu, ce qui perturbe les phénomènes de nucléation. Différentes observations expérimentales et hypothèses sont émises quant à l'évolution des paramètres conduisant aux tailles de grains les plus petites et aux taux d'incorporation les plus importants. Dans l'article de revue rédigé par Bicelli, on apprend que pour une même densité de courant globale, qu'une diminution de  $T_{on}$  associée à des  $T_{off}$  courts entraînerait une diminution de la taille des cristallites en raison d'une augmentation du nombre de nuclei [Bicelli2008]. Par ailleurs, des  $T_{off}$  plus longs provoquent l'arrivée d'un plus grand nombre de particules près de la cathode d'où une plus grande quantité de particules incorporées. Gyftou, sur un système Ni-SiC, compare des revêtements obtenus en courants continus et en courants pulsés. Il constate avec des courants pulsés, des revêtements avec de meilleurs taux d'incorporation (jusqu'à 8% volumique en pulsés et jusqu'à 3% vol. en continus), des tailles de cristallites plus petites et une distribution plus uniforme des particules de SiC [Gyftou2008].

Au sujet des densités de courant, alors que les auteurs comme Gyftou mettent en avant les fortes densités de courant (5 A/dm<sup>2</sup>), Krishnaveni estime que lors d'application de courants forts, les ions métalliques sont déplacés plus rapidement que les particules qui sont en partie transportées par l'agitation. Ces dernières n'ont sans doute pas assez de temps pour être adsorbées à la surface de l'électrode, d'où un taux d'incorporation plus faible. Par ailleurs, il estime qu'aux courants élevés, les bulles d'hydrogène naissant à la surface de la cathode vont induire des dépôts de mauvaise qualité, affectant la phase d'incorporation [Krishnaveni2009].

## 2. Application des courants pulsés aux revêtements de zinc

Le zinc a été sujet de plusieurs études publiées sur l'électrodéposition en courant pulsé, essentiellement dans le but d'obtenir de faibles tailles de cristallites, pouvant atteindre l'échelle nanométrique. Youssef et son équipe, qui ont travaillé avec un bain voisin du nôtre (à base de chlorures de zinc et d'ammonium et d'additifs), ont obtenu des tailles de grains nanométriques (de 5 à 120 nm, taille déterminée par la loi de Scherrer) [Youssef2008, Youssef2004]. Les variations des valeurs de  $J_p$  (de 400 à 1200 mA/cm<sup>2</sup>),  $T_{on}$ ,  $T_{off}$  et leur influence sur la taille de grains sont étudiées. Ils attribuent à  $J_p$  l'influence la plus grande, mais le facteur indispensable pour obtenir des tailles de grains nanométriques est la présence d'additifs (thiourée, polyacrylamide). Ramanauskas partage ce point de vue sur le paramètre  $J_p$  qui paraît être l'élément le plus influent vis-à-vis de l'affinement de microstructure recherché [Ramanauskas2007].

Ces travaux vont dans le sens de ceux de Saber qui combine également les avantages des courants pulsés et des additifs afin d'évaluer leur influence sur le dépôt de zinc. Il considère qu'augmenter le  $J_p$  en absence d'additifs permet de diminuer la taille de grains, les tailles restant cependant micrométriques. La combinaison de fortes densités de courant pulsé et la présence d'additifs permet d'obtenir des tailles nanométriques (de 40 à 100 nm, taille déterminée par la loi de Scherrer). En augmentant la valeur de  $J_p$ , la surtension de réduction de zinc augmente, cet effet est renforcé en présence d'additifs [Saber2003]. Li souligne également que sans l'utilisation d'additifs, l'obtention de dépôts nanocristallins n'est pas possible [Li2007]. Chandrasekar souligne qu'en bain cyanuré, l'effet des additifs est déterminant pour affiner la taille de grains en courant pulsé [Chandrasekar2010].

En absence d'additifs, le recours aux courants pulsés semble donc apporter des modifications de texture, une diminution de la taille de grain, ainsi que des dépôts plus homogènes. A forte densité de courant, de nombreux germes sont formés par nucléation uniforme, mais leur croissance est limitée, d'où des grains plus petits. L'utilisation d'additifs peut aussi conduire, dans certaines conditions, à des dépôts nanométriques.

Face au grand nombre de paramètres influents (parmi lesquels  $J_p$ , la présence d'additifs...) et à la relative discordance des résultats, nous avons retenu une démarche empirique pour sélectionner nos meilleures conditions de dépôt conduisant à l'affinement de microstructure que nous recherchons en préalable de l'addition des nanoparticules. Les paramètres que nous allons plus particulièrement suivre sont la densité de courant d'électrodéposition  $J_p$ , le rapport cyclique ( $T_{on}/(T_{on} + T_{off})$ ), et le rôle d'un additif comme le surfactant SDS.

### III. Stratégie de choix des paramètres d'électrodéposition et synthèse des revêtements

#### 1. Approche empirique, définition d'un plan d'expérience

Le tableau 6.1 présente l'ensemble des combinaisons  $J_p$  -  $T_{on}$  -  $T_{off}$  que nous avons choisies d'étudier. Les valeurs des rapports cycliques et des densités de courant moyen associés sont également données. Nous avons choisi de travailler sur le même bain qu'en courant continu mais à pH acide (pH voisin de 4) et sans nanoparticules dans un premier temps. Lors de premiers essais menés en pH basique, certaines combinaisons de paramètres (forte densité  $J_p$  notamment) conduisaient en effet à des dépôts pulvérulents ou « brûlés ». Ce phénomène est moins marqué à pH acide. Il est vrai que de tels pH sont assez éloignés de ceux identifiés plus avant dans le manuscrit comme conduisant à une bonne stabilité des bains, mais cette condition nous permet en revanche de balayer un plus large spectre de paramètres pour répondre à notre objectif premier de modification de la morphologie des revêtements de zinc. Une transposition en bain basique des conditions choisies à l'issue du plan d'expérience pourra être effectuée lors de travaux ultérieurs afin de mener une comparaison rigoureuse avec les revêtements obtenus en courants continus.

Dans le plan d'expérience retenu et résumé dans le tableau 6.1, trois densités de courant de pulses ont été choisies : 0,5 A/cm<sup>2</sup>, 1 A/cm<sup>2</sup> et 1,5 A/cm<sup>2</sup> qui correspondent à la gamme des valeurs rencontrées dans d'autres travaux sur les revêtements zinc en courants pulsés comme ceux de Youssef avec une gamme [400-1200 mA/cm<sup>2</sup>] [Youssef2008]. Pour chacune des trois densités de courants, cinq combinaisons  $T_{on}$  -  $T_{off}$  ont été retenues avec des valeurs de  $T_{on}$  variant de 2 à 50 ms, et de 50 à 250 ms pour  $T_{off}$ . En conséquence, les rapports cycliques varient de 4 à 50%. Il est à noter que pour la densité de courant pulsé  $J_p=1,5\text{A/cm}^2$ , la condition  $T_{on}=50\text{ ms} - T_{off}=50\text{ ms}$  a conduit à des dépôts « brûlés ». En effet, la densité de courant moyenne pour cette condition (750 mA/cm<sup>2</sup>) est largement supérieure à la densité de courant limite ( $J_{lim}$ ) de réduction des composés du zinc évaluée expérimentalement à 300 mA/cm<sup>2</sup>.

Pour chaque combinaison de paramètres, deux échantillons ont été réalisés et observés au MEB afin de s'assurer de la reproductibilité et de sélectionner les conditions aboutissant aux morphologies les plus propices à une plus grande incorporation des nanoparticules (morphologie fine et nodulaire). A l'issue de ce plan d'expérience, les quatre conditions les plus adéquates ont été sélectionnées, il s'agit de :

- $J_p=0,5\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2\text{ ms}$  -  $T_{off}=10\text{ms}$
- $J_p=0,5\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=10\text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ms}$
- $J_p=1\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2\text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ms}$
- $J_p=1,5\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2\text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ms}$

Les morphologies observées pour ces quatre conditions sont plus « nodulaires » et leur affinement est plus marqué. En comparant aux dépôts réalisés sous courant continu (Cf figure 4.6), on remarque



que ces conditions conduisent à une microstructure plus fine. L'architecture typique d'empilement de larges plaquettes hexagonales est modifiée comme le montrent les figures 6.3 à 6.6.

**Tableau 6.1.** Paramètres des courants pulsés retenus afin de choisir les conditions conduisant aux morphologies les plus propices à l'incorporation des nanoparticules. Les paramètres ( $J_p, \theta$ ) sont définis dans le chapitre 2.

$J_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1,5
$T_{on}$ (ms)	2	2	10	50	50	2	2	10	50	50	2	2	10	50
$T_{off}$ (ms)	50	10	50	50	250	50	10	50	250	50	50	10	50	250
$\theta$ (%)	4	17	17	50	17	4	17	17	17	50	4	17	17	17
$J_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	19	85	85	25	85	40	170	170	170	250	58	255	255	255




Fig.  
6.3

Fig.  
6.4




Fig.  
6.5


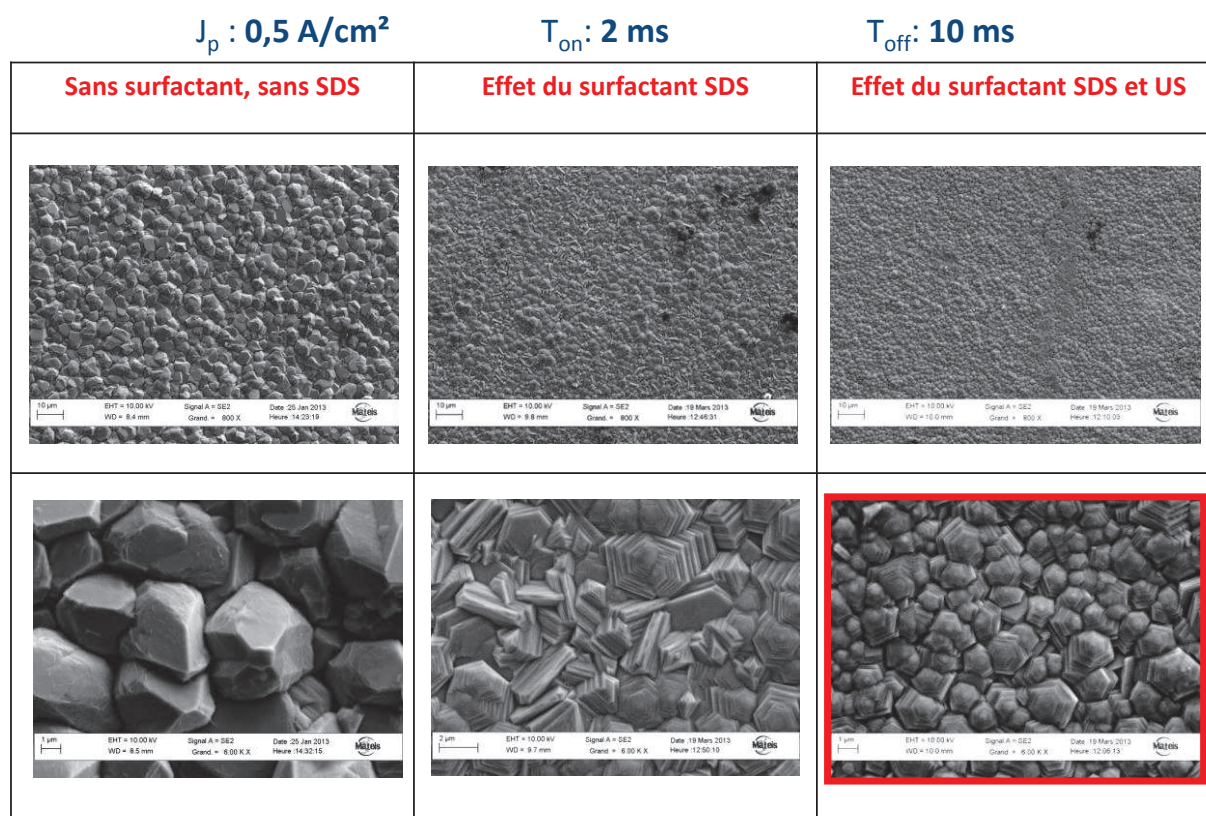


Fig.  
6.6

Afin d'affiner encore notre choix des paramètres de courant pulsé, nous avons choisi d'analyser l'impact du surfactant SDS et de la combinaison de ce surfactant avec l'application des ultrasons pour nous rapprocher des conditions étudiées précédemment en courant continu. L'influence de ces deux facteurs sur la morphologie est remarquable et mise en évidence par comparaison des morphologies déduites des figures 6.3 à 6.6.

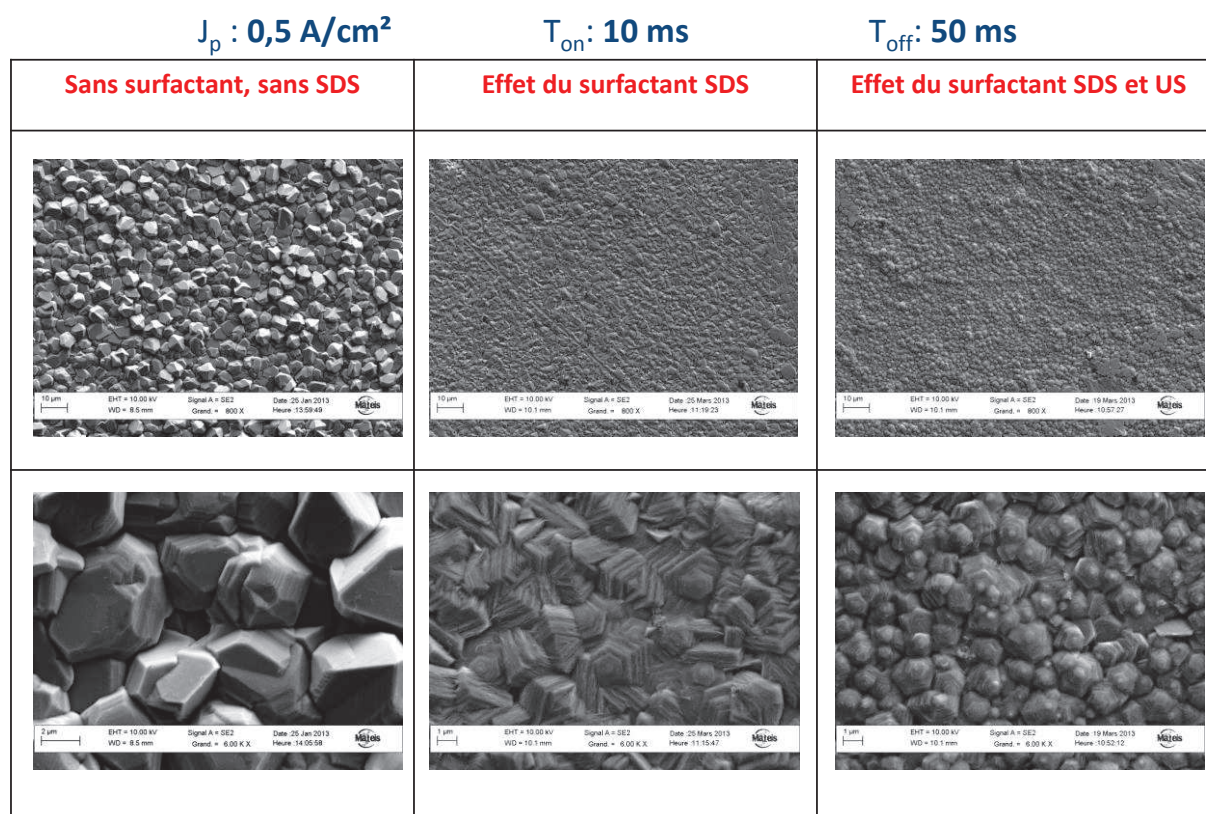
## 2. Influence des ultrasons et du surfactant SDS sur la morphologie des dépôts élaborés en régime pulsé

Notre démarche empirique et nos choix se basent sur l'observation des morphologies de surface obtenues. Les influences et synergies que peuvent avoir les surfactants et les ultrasons ne nous permettent pas d'anticiper en amont sur le type de morphologie des revêtements. La figure 6.3 présente l'évolution de la morphologie des revêtements élaborés selon la combinaison  $J_p=0,5$  A/cm<sup>2</sup> -  $T_{on}=2$  ms -  $T_{off}=10$  ms sous ultrasons et avec surfactant anionique SDS. Pour cette condition, le surfactant permet d'affiner la morphologie mais la morphologie en forme de plaquettes hexagonales est en partie retrouvée, ce qui montre l'influence prédominante de l'additif sur les mécanismes de germination/croissance. L'utilisation combinée des ultrasons permet à nouveau de modifier cette morphologie en diminuant fortement la taille des grains jusqu'à des dimensions sub-microniques. Ce constat confirme la capacité qu'ont les ultrasons d'inhiber la croissance rapide des grains [Xue2010].



**Figure 6.3.** Images MEB de revêtements zinc obtenus en courants pulsés avec les paramètres suivants :  $J_p=0,5\text{A/cm}^2$ ,  $T_{on}=2\text{ms}$  et  $T_{off}=10\text{ms}$ . Les effets du surfactant SDS et des ultrasons sont étudiés.

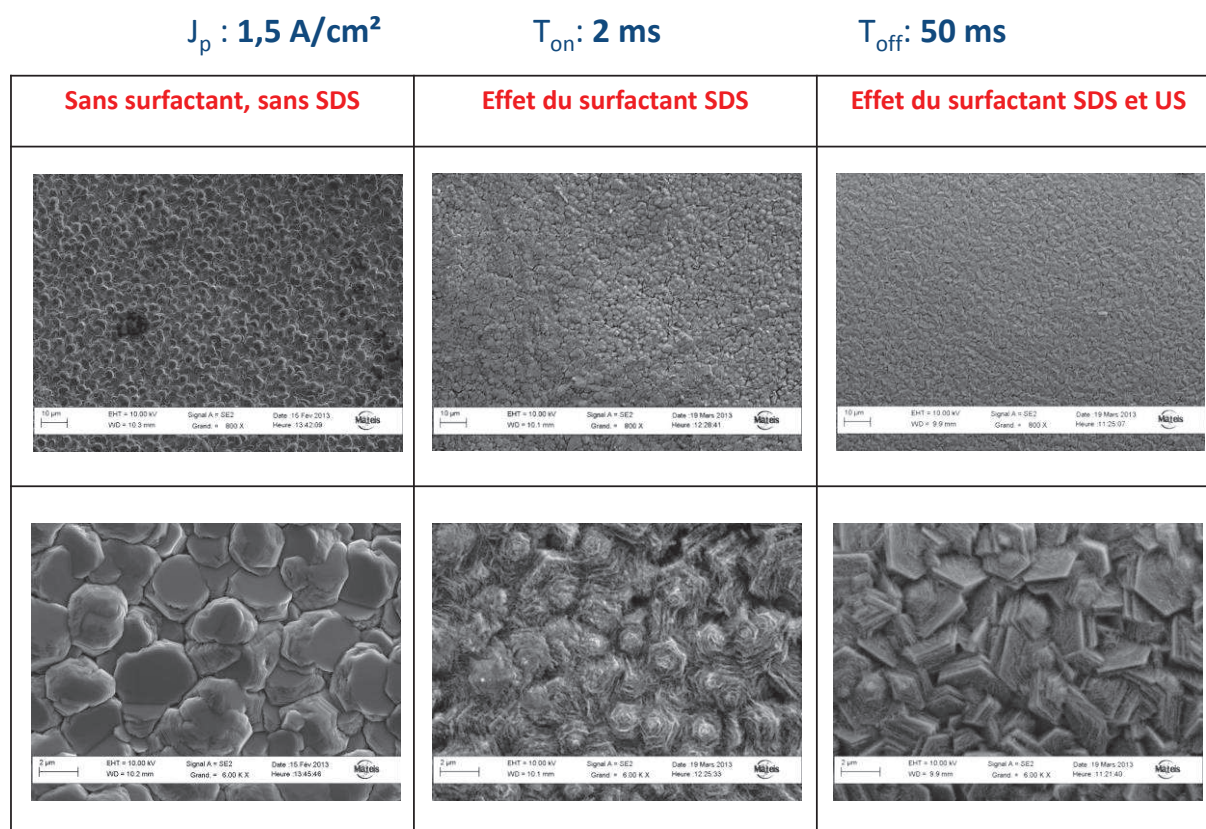
La figure 6.4 s'attache à déterminer le rôle du SDS, conjugué ou non à une excitation ultrasonore, pour les revêtements élaborés selon les paramètres suivants :  $J_p=0,5\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=10\text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ ms}$ . Là encore, le surfactant seul permet de diminuer la taille des grains tout en conservant l'architecture en plaquettes hexagonales superposées. Les ultrasons conduisent à une diminution plus marquée de la taille des grains. On retrouve une morphologie proche de la condition  $J_p=0,5\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2\text{ ms}$  -  $T_{off}=10\text{ms}$  (fig. 6.3). En effet, la densité de courant moyenne et le rapport cyclique sont identiques pour ces deux conditions. Cependant, cette dernière condition n'a pas été retenue à cause d'un état de surface plus rugueux.



**Figure 6.4.** Images MEB de revêtements zinc obtenus en courant pulsé avec les paramètres suivants :  $J_p=0,5\text{A/cm}^2$ ,  $T_{on}=10\text{ms}$  et  $T_{off}=50\text{ms}$ . Les effets du surfactant SDS et des ultrasons sont étudiés.

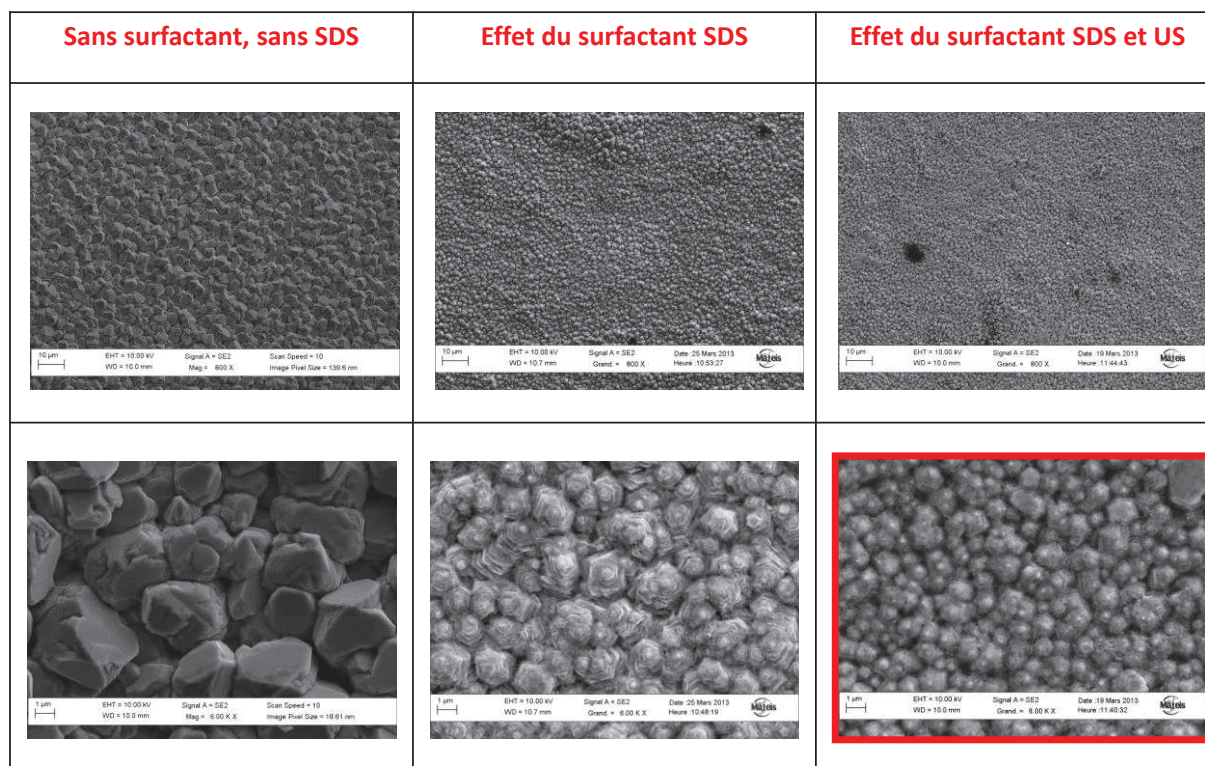
La figure 6.5 concerne la condition  $J_p=1,5\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2\text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ ms}$ . L'utilisation du surfactant permet également de diminuer la taille de grains, mais contrairement à la condition précédente, la combinaison des ultrasons et du surfactant SDS conduit à une augmentation de la taille des grains. La morphologie de type enchevêtrement de plaquettes hexagonales est significative. Cette évolution s'oppose à notre objectif initial d'affinement de la microstructure, et à ce titre a été écarté pour la phase suivante d'addition des renforts.





**Figure 6.5.** Images MEB de revêtements zinc obtenus en courant pulsé avec les paramètres suivants :  $J_p=1,5\text{A/cm}^2$ ,  $T_{on}=2\text{ms}$  et  $T_{off}=50\text{ms}$ . Les effets du surfactant SDS et des ultrasons sont étudiés.

La morphologie des revêtements caractérisés par des plus forts courants ( $J_p=1 \text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2 \text{ ms}$  -  $T_{off}=50 \text{ ms}$ ) est présentée en figure 6.6. Le surfactant seul permet un fort affinement de la taille de grains, affinement accentué par l'application des ultrasons. La taille de la plupart des grains est légèrement inférieure au micron. Cette morphologie est la plus fine obtenue, et a ainsi été retenue pour estimer l'influence d'un ajout supplémentaire de nanoparticules de cérine dans le bain.

$J_p : 1 \text{ A/cm}^2$  $T_{on} : 2 \text{ ms}$  $T_{off} : 50 \text{ ms}$ 

**Figure 6.6.** Images MEB de revêtements zinc obtenus en courant pulsé avec les paramètres suivants :  $J_p=1\text{A/cm}^2$ ,  $T_{on}=2\text{ms}$  et  $T_{off}=50\text{ms}$ . Les effets du surfactant SDS et des ultrasons sont étudiés.

Les résultats obtenus à l'issue de ce plan d'expérience nous ont donc permis de retenir les conditions suivantes pour la synthèse des revêtements nanocomposites à matrice métallique.

- $J_p=0,5 \text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2 \text{ ms}$  -  $T_{off}=10\text{ms}$
- $J_p=1 \text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2 \text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ms}$

Les morphologies obtenues plus fines semblent plus favorables à la réalisation de revêtements composites. Les analyses MET des coupes transverses obtenues pour les films synthétisés sous courant continu et décrites dans le chapitre 4, nous indiquent que les particules sont principalement piégées au niveau des joints de « colonnes » ou des sous joints de grains (au niveau des enchevêtrements de plaquette hexagonale). Nous supposons qu'une modification de morphologie sous la forme de petits grains équiaxes serait propice à l'augmentation de la densité de joints de grain et donc favoriserait l'incorporation des nanoparticules dans le revêtement. Il faut cependant garder à l'esprit qu'à chaque modification de paramètres de bain, peut s'ensuivre une modification de morphologie.

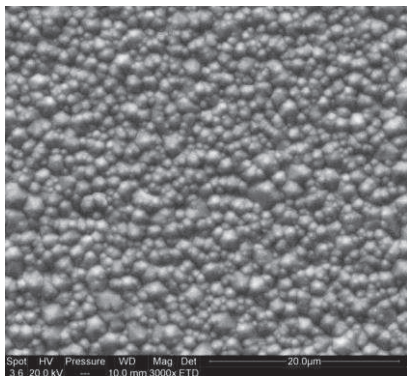
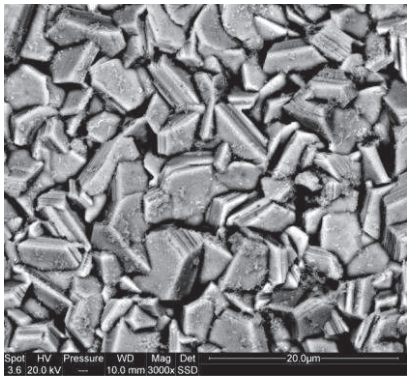
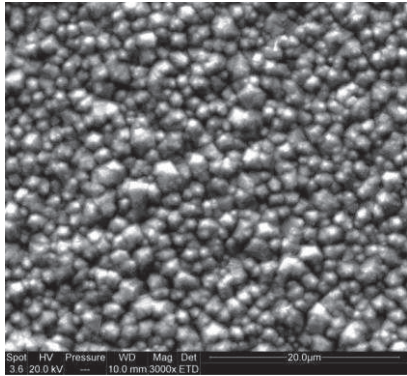
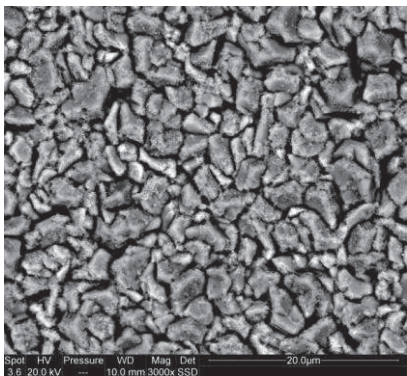
Voyons l'effet d'une incorporation de nanoparticules dans le bain pour une concentration de 25 g/L.

### 3. Influence de l'ajout des nanoparticules

L'effet de l'ajout de nanoparticules de cérine dans le bain d'électrodéposition (avec SDS et ultrasons) est présenté dans la figure 6.7. L'ajout de nanoparticules de cérine modifie encore considérablement la croissance des cristallites et la morphologie du film résultant, ce qui n'était pas le cas en courant continu. Une morphologie de type plaquettes hexagonales désorientées est en effet à nouveau obtenue. Les particules modifient donc considérablement les mécanismes de germination/croissance en courants pulsés, les particules perturbant les nombreux sites de nucléation. Les teneurs en cérium détectées par EDS sont de 2,5 % poids pour la condition  $J_p=0,5 \text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2 \text{ ms}$  -  $T_{off}=10 \text{ ms}$  et 3,9% poids pour la condition  $J_p=1 \text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2 \text{ ms}$  -  $T_{off}=50 \text{ ms}$ . Les teneurs en particules déduites des analyses EDS sont donc plus élevées par rapport à celles détectées en mode courant continu. Malgré le changement de morphologie lors de l'incorporation des particules dans le bain notre démarche empirique montre une relation étroite entre l'état métallurgique de la matrice métallique et l'incorporation des particules. Il faut toutefois noter que les dépôts ont été réalisés en bain acide, donc dans des conditions de stabilité différentes par rapport au bain basique décrit précédemment dans ce manuscrit. En absence d'additif autre que le surfactant anionique SDS, les morphologies sont quasiment identiques pour les bains acide ou alcalin, bien que dans cette dernière configuration, les espèces à base de zinc sont complexées. Les morphologies étant similaires et correspondant à un enchevêtrement de plaquettes hexagonales, le mode d'incorporation des particules devrait être également identique à celui décrit dans le chapitre 4. Cependant, les plus fortes teneurs en cérine pourraient également être en partie expliquées par une agglomération légèrement favorisée, malgré l'application des ultrasons, du fait de la valeur du point isoélectrique des particules de cérine (cf. Chapitre 3). Cette caractéristique dépend aussi des ions présents dans le bain et notamment des phénomènes d'adsorption d'espèces chargées qui modifieraient les propriétés de surface des particules

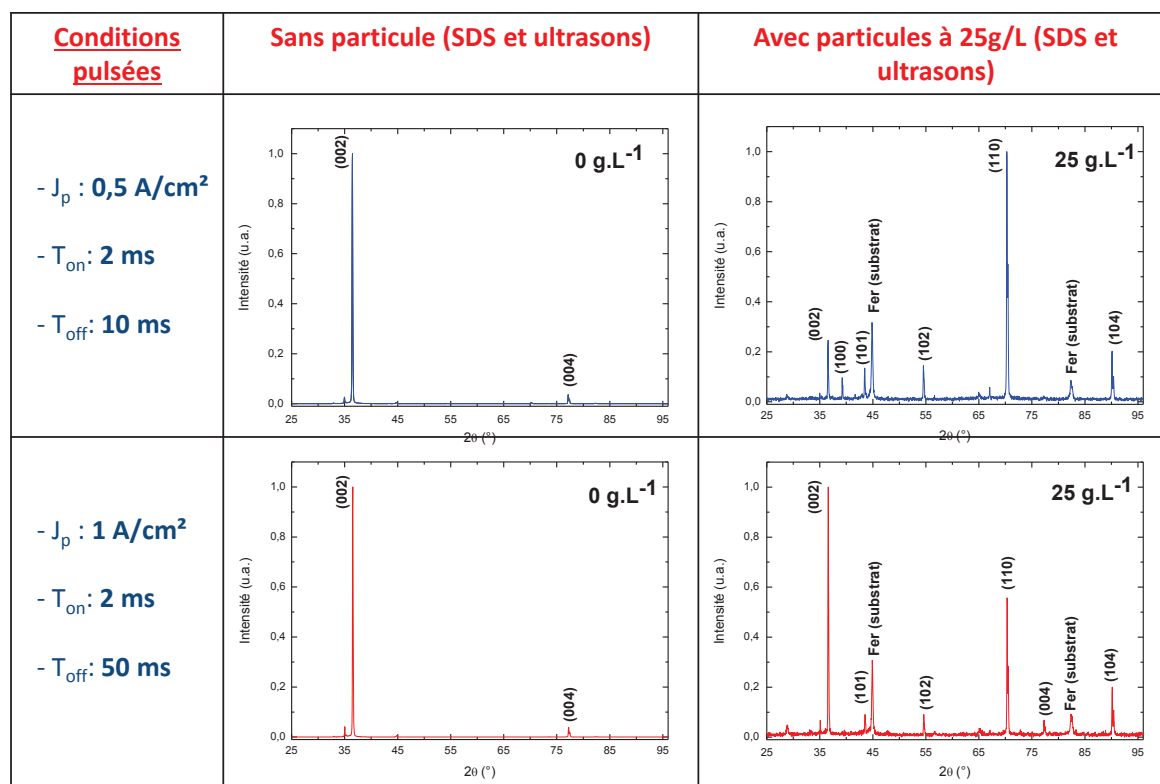
Notre hypothèse d'une meilleure codéposition en relation avec la diminution de la taille de grains paraît validée si l'on compare les deux conditions sélectionnées en présence de particules. En effet, la condition  $J_p=1 \text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2 \text{ ms}$  -  $T_{off}=50 \text{ ms}$  associée à la taille de grain la plus fine en présence de particules présente également les valeurs de codéposition les plus élevées. L'hypothèse que nous avons émise d'une incorporation des particules aux joints de grains, accentuée donc si le nombre de joints de grains augmente, paraît validée par cette comparaison.



<u>Conditions pulsées</u>	Sans particule (SDS et ultrasons)	Avec particules à 25g/L (SDS et ultrasons)
<p>- <math>J_p</math> : 0,5 A/cm<sup>2</sup></p> <p>- <math>T_{on}</math> : 2 ms</p> <p>- <math>T_{off}</math> : 10 ms</p>		
<p>- <math>J_p</math> : 1 A/cm<sup>2</sup></p> <p>- <math>T_{on}</math> : 2 ms</p> <p>- <math>T_{off}</math> : 50 ms</p>		

**Figure 6.7.** Images MEB des revêtements Zinc et Zinc/CeO<sub>2</sub> obtenus en courant pulsé avec les paramètres suivants :  $J_p=0,5$  A/cm<sup>2</sup> -  $T_{on}=2$  ms –  $T_{off}=10$ ms  $J_p=1$  A/cm<sup>2</sup> -  $T_{on}=2$  ms –  $T_{off}=50$ ms. Les effets de l'ajout de nanoparticules de cérine sont étudiés.

Les revêtements avec et sans particules ont été étudiés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des revêtements synthétisés à partir des deux conditions sont comparés en figure 6.8. Les coefficients de texture calculés à partir des diffractogrammes de rayons X par la méthode de Bérubé et l'Espérance sont présentés dans le tableau 6.3 [Berube1989].



**Figure 6.8.** Diffractogrammes des rayons X des échantillons obtenus en courant pulsé avec et sans particules dans le bain d'électrodéposition.

Les revêtements issus d'un bain sans particule sont très fortement texturés suivant le plan (002). D'autres articles présentent des résultats différents comme Gomes qui observe une diminution du pic (002) au profit du plan (101) en courants pulsés en présence de surfactant anionique SDS [Gomes2006]. Il attribue cette diminution à l'adsorption des molécules organiques sur la cathode. Il faut noter que la concentration en surfactant est plus importante que la nôtre, environ 3 g/L contre 0,5 g/L ce qui favorise les interactions de l'additif organique avec la cathode. Vasilakopoulos, qui travaille en bain sulfate acide sans surfactant, affirme que le régime pulsé privilégie le mode de croissance (002), particulièrement à faible densité de courant de pulse [Vasilakopoulos2006]. Le mode normal de croissance rapide du zinc aboutit à la formation de couches atomiques denses parallèles à la surface dont la croissance n'est pas entravée par la présence du surfactant qui est en faible quantité. Les impulsions de courants augmentent les sites de germination associés à ces couches parallèles au substrat (phénomène encore accentué sans doute par les ultrasons) et leur croissance est confinée, d'où une texture très marquée suivant le plan (002).

L'ajout des nanoparticules dans le bain d'électrodéposition modifie fortement la texture des dépôts pour les deux conditions choisies. Le pic associé au plan (002) est toujours présent mais bien moins intense (même s'il reste relativement intense pour la condition  $J_p=1 \text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2 \text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ms}$ ), au contraire d'autres plans comme le plan (110) ou le plan (103). Ceci témoigne de la forte influence des nanoparticules sur les premiers stades de nucléation et sur la croissance des cristallites, contrairement aux courants continus comme nous l'avons vu dans le chapitre 4. Il en résulte une morphologie de plaquettes hexagonales orientées aléatoirement. Force est donc de constater que



l'ajout des nanoparticules a donc limité l'affinement de morphologie des revêtements de zinc que nous étions en droit d'attendre à l'issue de notre travail préliminaire.

**Tableau 6.3.** Coefficients de texture des revêtements avec et sans particules (concentration de 25 g/L) calculés à partir de la méthode de Bérubé et l'Espérance.

Conditions	Concentration en particules (g/L)	C.T. (002)	C.T. (101)	C.T. (102)	C.T. (103)	C.T. (110)	C.T. (004)	C.T. (104)
$J_p=0,5A/cm^2$ $T_{on}=2ms - T_{off}=10ms$	0	5,5	0	0	0	0	3,4	0
	25	0,3	0,3	1,4	5,7	4,6	0	6,3
$J_p=1A/cm^2$ $T_{on}=2ms - T_{off}=50ms$	0	5,5	0	0,1	0,1	0	3,7	0
	25	2,4	0,1	0,6	3,5	2,7	2,8	10

Il est à noter également que le pic associé au substrat est visible sur les diffractogrammes des revêtements avec particules, ce qui peut témoigner d'une plus faible épaisseur. Ceci est dû aux rendements d'électrodéposition qui, comme en témoigne le tableau 6.4 varie avec la teneur en particules.

**Tableau 6.4.** Rendement moyen d'électrodéposition en courants pulsés évalués par mesure gravimétrique.

Concentration en particules dans le bain (g/L)	Condition $J_p=0,5A/cm^2$ $T_{on}=2ms$ $T_{off}=10ms$	Condition $J_p=1A/cm^2$ $T_{on}=2ms$ $T_{off}=50ms$
0	$70 \pm 16$	$83 \pm 20$
15	$79 \pm 14$	$74 \pm 16$
25	$78 \pm 22$	$75 \pm 8$

Les temps de dépôt ont donc été pris en compte pour obtenir des épaisseurs quasi similaires. Au niveau expérimental, nous avons remarqué qu'il était plus délicat d'obtenir un contrôle rigoureux de l'épaisseur en courants pulsés, observation dont l'explication reste à élucider. Les barres d'incertitudes correspondantes aux écarts types sont plus grandes que celles calculées en régime continu (Cf chapitre 4). Cette incertitude sur l'épaisseur doit être prise en compte lorsque l'on étudie les propriétés, notamment en termes de corrosion.

## IV. Propriétés fonctionnelles

### 1. Dureté

Afin d'évaluer en terme mécanique l'influence des courants pulsés et des particules, nous avons, comme pour les revêtements obtenus en régime continu, effectué des mesures de microdureté (Tableau 6.5). Le revêtement obtenu en régime pulsé sans particules, présente des tailles de grains légèrement plus faibles comparées aux revêtements issus de conditions en régime continu. Ceci conduit alors à une augmentation de la microdureté des revêtements. Les valeurs de microdureté de revêtements obtenus en courant continu restent inférieures à 50 Hv. Les deux configurations obtenues en courant pulsé présentent des valeurs supérieures, variant de 68 à 89 Hv. L'effet bénéfique des courants pulsés sur la dureté des revêtements a déjà été relevée par plusieurs auteurs (jusqu'à un facteur huit selon Saber pour des revêtements de zinc pur) [Nguyen1998, Saber2003].

L'incorporation de nanoparticules permet encore d'accentuer ce durcissement. On retrouve les tendances présentées dans le chapitre 4 associées à une augmentation de la microdureté avec l'augmentation de la concentration en cérine dans le bain d'électrodéposition. Les valeurs obtenues avec les conditions en courants pulsés en présence de particules sont supérieures à celles obtenues avec particules en courant continu (Cf chapitre 5). Des valeurs de 140 HV sont ainsi obtenues en combinant simultanément nanoparticules et courants pulsés, soit un durcissement respectivement deux et trois fois celui du zinc pur déposé sous courant pulsé ou continu.

**Tableau 6.5.** Valeurs de microdureté des différentes configurations d'échantillons obtenus en courant pulsé.

Concentration en particules dans le bain (g/L)	Condition $J_p=0,5A/cm^2$ $T_{on}=2ms$ $T_{off}=10ms$	Condition $J_p=1A/cm^2$ $T_{on}=2ms$ $T_{off}=50ms$
0	$68,2 \pm 0,4$ Hv	$89,1 \pm 0,6$ Hv
15	$87,2 \pm 0,6$ Hv	$103 \pm 0,8$ Hv
25	$113,1 \pm 0,9$ Hv	$140 \pm 1,2$ Hv

### 2. Comportement à la corrosion des revêtements nanocomposites à matrice métallique

De nombreuses études ont été consacrées au rôle d'une microstructure affinée sur la résistance vis-à-vis de la corrosion. Les résultats sont parfois contradictoires : par exemple la réduction de la taille de grains à l'échelle nanométrique de revêtements électrodéposés de nickel plongés dans une solution  $H_2SO_4$  1mol/L entraîne une diminution de ses propriétés de protection [Mishra2004] ; de même pour un alliage de cuivre-nickel exposé à une solution chlorurée neutre [Barbucci1999]. A l'inverse, une meilleure résistance à la corrosion est reportée par Peng pour une matrice de nickel nanocristallisée exposée à une solution saline 3,5% poids [Peng2006], tout comme pour l'alliage fer-

aluminium (8% poids) étudié en solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [Zeiger1995]. Concernant les études propres au zinc, les résultats ne sont pas non plus réellement tranchés. Zemanová montre que le comportement à la corrosion des revêtements de zinc élaborés en régime continu est proche de celui du zinc obtenu en courant pulsé. Il souligne que les dépôts issus de régime pulsé peuvent présenter une plus grande inhomogénéité, origine de l'apparition de la rouille blanche [Zemanová2009]. Youssef affirme que les revêtements de zinc obtenus en courant pulsé ont un comportement à la corrosion meilleur que les revêtements électrogalvanisés en régime continu [Youssef2004].

Nous avons donc entrepris l'analyse de nos configurations de revêtements synthétisés en condition pulsée afin de mieux comprendre leurs propriétés vis-à-vis de la corrosion. Une première approche du comportement à la corrosion est proposée au travers d'essais en brouillard salin, complétés par des mesures électrochimiques.

#### a. Comportement des revêtements vieillis en enceinte climatique

Les échantillons ont été testés en brouillard salin (norme ISO 9227) suivant le protocole exposé au chapitre 2, les temps d'apparition (en heures) de la rouille rouge étant indiqués dans le tableau 6.6.

**Tableau 6.6.** Temps d'apparition (en heures) de la rouille rouge pour différentes configurations de revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub> élaborés en courant pulsé.

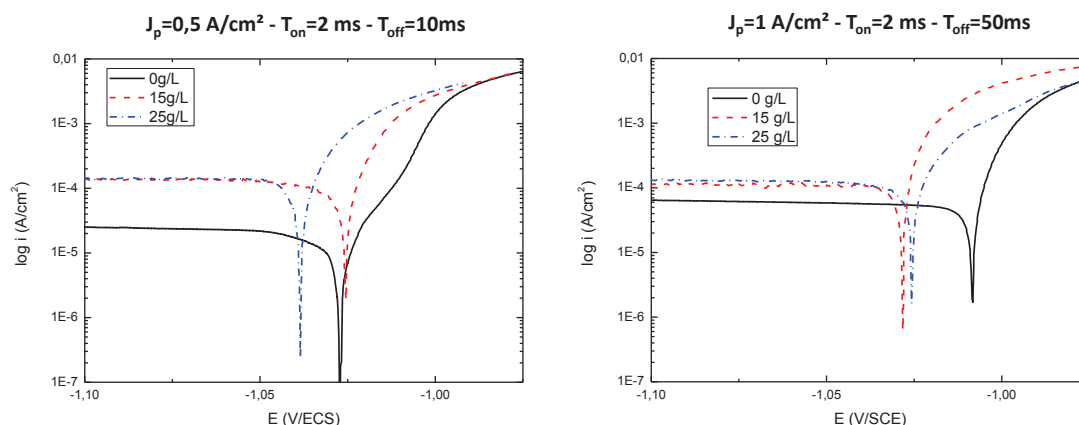
Concentration en particules dans le bain (g/L)	Condition $J_p=0,5\text{A/cm}^2$ $T_{on}=2\text{ms}$ $T_{off}=10\text{ms}$	Condition $J_p=1\text{A/cm}^2$ $T_{on}=2\text{ms}$ $T_{off}=50\text{ms}$
0	216	158
15	158	67
25	158	67

Comparé aux revêtements obtenus en régime continu sans particules (apparition de la rouille rouge au bout de 158 heures), on remarque comme Zemanová que ces conditions pulsées ont des comportements similaires voire légèrement meilleurs. On peut attribuer ce comportement à la forte texture des revêtements obtenus en régime pulsé. Ces revêtements présentent une texture marquée selon le plan de base (002), qui en raison de l'empilement dense se comporte mieux vis-à-vis de la corrosion [Park1998]. Ramanauskas évoque même l'hypothèse que les plans parallèles au substrat contribuent à la formation de films d'oxydes protecteurs plus épais que les plans orientés selon d'autres directions [Ramanauskas2007].

En présence de particules, on observe une durabilité dégradée par rapport aux revêtements exempts de particules. Au-delà de l'incertitude concernant les épaisseurs évoquées précédemment, on peut émettre plusieurs hypothèses quant au fait que la présence de nanoparticules altère le comportement à la corrosion. Nous pouvons supposer que les renforts augmentent le nombre d'imperfections et d'hétérogénéités [Ramanauskas2007]. Par ailleurs, la présence de particules favorise la croissance de plaquettes orientées dans différentes directions au détriment des plans (002) bénéfiques en termes de résistance à la corrosion. Ceci pourrait donc expliquer les résultats « décevants » relevés notamment pour les paramètres  $J_p=1\text{ A/cm}^2$  -  $T_{on}=2\text{ ms}$  -  $T_{off}=50\text{ms}$  avec 25 g/L de cérine.

### b. Détermination des potentiels et courants de corrosion

La figure 6.9 présente les courbes de polarisation des revêtements composites élaborés en régime pulsé après une heure d'immersion en milieu salin. Les mesures de potentiel et de densité de courant de corrosion présentées dans le tableau 6.7 ont été déduites de ces courbes voltampérométriques.



**Figure 6.9.** Essais potentiodynamiques sur revêtements composites électrodéposés en courant pulsé avec différentes concentrations en particules dans le bain.

**Tableau 6.7.** Valeurs de potentiel et de densité de courant de corrosion pour différentes configurations de revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub> élaborés en régime pulsé.

Conditions	Concentration en particules dans le bain (g/L)	$E_{\text{corr}}$ (V/ECS)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
$J_p=0,5\text{A}/\text{cm}^2$ $T_{\text{on}}=2\text{ms}$ $T_{\text{off}}=10\text{ms}$	0	-1,027	40
	15	-1,026	180
	25	-1,039	150
$J_p=1\text{A}/\text{cm}^2$ $T_{\text{on}}=2\text{ms}$ $T_{\text{off}}=50\text{ms}$	0	-1,008	100
	15	-1,028	145
	25	-1,026	170

Concernant les potentiels de corrosion, le même constat qu'en régime continu est réalisé, c'est-à-dire que la présence de particules accentue le caractère sacrificiel du revêtement. Un léger décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives se produit lorsque la teneur en particules insérées augmente.

Les valeurs de densité de courant de corrosion sont également reportées dans le tableau 6.7. Pour les deux revêtements réalisés en régime pulsé et contenant des particules, les densités de courant ont tendance à être plus élevées, traduisant une augmentation de la cinétique de corrosion en présence de particules. Ce résultat est concordant avec ceux obtenus lors des essais de vieillissement

accélééré en brouillard salin, dans le sens où l'incorporation de particules et le changement de texture induisent une corrosion accentuée.

En continu, les valeurs des densités de courant de corrosion, conditions sans particule comprise, variaient de 90 à 120  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Les conditions pulsées sans particules sont caractérisées par des valeurs moindres, que l'on peut attribuer à la plus faible taille de grain et la texture marquée selon le plan (002). Ramanauskas observe avec des revêtements de zinc pur, qu'avec des tailles de grains plus petites, les courants de corrosion sont réduits [Ramanauskas1997].

Pour affiner l'interprétation des propriétés des configurations obtenues en conditions pulsées, une étude de la localisation des particules dans l'épaisseur pourra être effectuée selon la méthodologie développée dans les précédents chapitres.

## Conclusion et perspectives : courants pulsés inversés

Notre démarche expérimentale nous a conduits à sélectionner les conditions pulsées simples permettant de modifier et d'affiner la microstructure des revêtements de zinc en présence de surfactant et d'ultrasons. Chaque paramètre induisant un fort changement sur la microstructure, il fut nécessaire d'adopter une démarche empirique, les morphologies étant difficilement prévisibles *a priori*. Les nanoparticules jouent un rôle déterminant sur les mécanismes de germination/croissance en courant pulsés. En effet, l'ajout de cérine modifie sérieusement les morphologies retenues à l'issue de notre plan d'expérience.

Pour ce qui concerne le comportement vis-à-vis de la corrosion, l'effet des courants pulsés sur les revêtements semble aller dans le sens d'une légère amélioration, même si l'incorporation des nanoparticules qui change drastiquement la morphologie du film, conduit partiellement à dégrader ce bénéfice. Une amélioration très intéressante de la dureté des revêtements est par ailleurs incontestablement obtenue.

En termes de perspectives concernant les courants pulsés dans l'objectif d'une synthèse de revêtements composites aux propriétés optimisées, on peut se tourner vers une variante de la technique des courants pulsés simples que constituent les courants pulsés inversés. Dans ce cas de figure, un courant inverse est introduit, pendant lequel les protrusions et rugosités sont partiellement redissoutes, ce qui entraîne un dépôt plus uniforme. Low qui évoque ce mode inversé et le mode courant continu dans sa revue affirme que le taux de particules peut alors être augmenté, et ce avec une plus faible concentration de renforts introduits dans le bain [Low2006]. Cette technique paraît prometteuse pour l'élaboration de composites, mais elle nécessite une mise en œuvre ardue avec notamment une approche par des plans d'expérience rendus encore plus complexes par ce paramètre « reverse » supplémentaire.

Par ailleurs, les procédés par courants pulsés ouvrent de réelles perspectives qui seront étudiées dans la suite du projet Chaméléon. Ils devraient permettre l'élaboration de films multicouches composites zinc et zinc-nickel alternées [Fei2006], caractérisés par des propriétés mécaniques, tribologiques et électrochimiques sans doute originales.

## Références

- [Barbucci1999]** A. Barbucci, G. Farnè, P. Matteazzi, R. Riccieri, G. Cerisola (1999) Corrosion behaviour of nanocrystalline Cu<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> alloy in neutral solution containing chlorides. *Corrosion Science* 41(3):463-475
- [Berube1989]** L.P. Berube, G. L'Espérance (1989) A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits. *Journal of The Electrochemical Society* 136(8):2314-2315
- [Bicelli2008]** L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo (2008) A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science* 3(4):356-408
- [Chandrasekar2008]** M. Chandrasekar, M. Pushpavanam (2008) Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta* 53(8):3313-3322
- [Chandrasekar2010]** M. Chandrasekar, S. Srinivasan, M. Pushpavanam (2010) Structural and textural study of electrodeposited zinc from alkaline non-cyanide electrolyte. *Journal of Materials Science* 45(5):1160-1169
- [El-Sherik1997]** A. El-Sherik, U. Erb, J. Page (1997) Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology* 88(1):70-78
- [Fei2006]** J.-y. Fei, G.D. Wilcox (2006) Electrodeposition of zinc–nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours. *Surface and Coatings Technology* 200(11):3533-3539
- [Gomes2006]** A. Gomes, M. da Silva Pereira (2006) Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochimica Acta* 51(7):1342-1350
- [Gyftou2008]** P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis (2008) Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites. *Applied Surface Science* 254(18):5910-5916
- [Krishnaveni2009]** K. Krishnaveni, T.S. Narayanan, S. Seshadri (2009) Wear resistance of electrodeposited Ni–B and Ni–B–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings. *Journal of Materials Science* 44(2):433-440
- [Li2007]** M. Li, S. Luo, Y. Qian, W. Zhang, L. Jiang, J. Shen (2007) Effect of Additives on Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc from Acidic Sulfate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 154(11):D567-D571

**[Low2006]** C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh (2006) Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology* 201(1-2):371-383

**[Mishra2004]** R. Mishra, R. Balasubramaniam (2004) Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corrosion Science* 46(12):3019-3029

**[Nguyen1998]** Nguyen (1998) Électrodéposition par courants pulsés. *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux* base documentaire : TIB359DUO(ref. article : m1627)

**[Park1998]** H. Park, J.A. Szpunar (1998) The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. *Corrosion Science* 40(4-5):525-545

**[Peng2006]** X. Peng, Y. Zhang, J. Zhao, F. Wang (2006) Electrochemical corrosion performance in 3.5% NaCl of the electrodeposited nanocrystalline Ni films with and without dispersions of Cr nanoparticles. *Electrochimica Acta* 51(23):4922-4927

**[Ramanauskas2007]** R. Ramanauskas, L. Gudavičiute, R. Juškeenas, O. Ščit (2007) Structural and corrosion characterization of pulse plated nanocrystalline zinc coatings. *Electrochimica Acta* 53(4):1801-1810

**[Ramanauskas1997]** R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M.A. Pech-Canul (1997) Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* 92(1-2):16-21

**[Saber2003]** K. Saber, C. Koch, P. Fedkiw (2003) Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc. *Materials Science and Engineering: A* 341(1):174-181

**[Stroumbouli2005]** M. Stroumbouli, P. Gyftou, E. Pavlatou, N. Spyrellis (2005) Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings. *Surface and Coatings Technology* 195(2):325-332

**[Vasilakopoulos2006]** D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis (2006) Texture and morphology of pulse plated zinc electrodeposits. *Journal of Materials Science* 41(10):2869-2875

**[Xue2010]** Y.-J. Xue, H.-B. Liu, M.-M. Lan, J.-S. Li, H. Li (2010) Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni–CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating. *Surface and Coatings Technology* 204(21-22):3539-3545

**[Youssef2008]** K. Youssef, C. Koch, P. Fedkiw (2008) Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes. *Electrochimica Acta* 54(2):677-683



**[Youssef2004]** K.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw (2004) Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition. *Corrosion Science* 46(1):51-64

**[Zeiger1995]** W. Zeiger, M. Schneider, D. Scharnweber, H. Worch (1995) Corrosion behaviour of a nanocrystalline FeAl alloy. *Nanostructured Materials* 6(5-8):1013-1016

**[Zemanová2009]** M. Zemanová (2009) Corrosion resistance of zinc electrodeposited from acidic and alkaline electrolytes using pulse current. *Chemical Papers* 63(5):574-578

# Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR *Chameleon* dont l'objectif est d'améliorer les dépôts électrolytiques à base de zinc afin de limiter les problèmes de relargage de métaux lourds vers l'environnement. Ces travaux ont tout particulièrement porté sur l'étude de nouvelles configurations de revêtements nanocomposites zinc-cérine.

Un des caractères innovants réside dans le procédé d'élaboration de revêtements composites, en voie humide monophasique sans manipulation extérieure des nanoparticules de céramiques. Néanmoins, il est nécessaire au préalable de se donner des références permettant de mettre en place un protocole minutieux d'analyse des nanocomposites à matrice métallique. La recherche d'un procédé de déposition *in situ* pourra être reprise en perspectives, avec une étude approfondie focalisée sur les phénomènes de complexation, ou une configuration en liquide ionique associé à des mécanismes totalement différents de ceux rencontrés en bain aqueux. Les travaux ont donc été recentrés sur une configuration classique d'élaboration en bain bi-phasique, les nanoparticules de cérine commerciales étant ajoutées dans le bain électrolytique et leur dispersion principalement assurée par l'agitation mécanique.

Dans une première partie, nous avons examiné l'influence des conditions de bain sur la stabilité de la suspension colloïdale. Nous nous sommes interrogés sur l'influence des paramètres milieu sur la dispersion des particules, susceptible de favoriser leur incorporation dans une matrice métallique en cours de croissance. Une étude préliminaire nous a permis de sélectionner le bain électrolytique suivant :  $\text{ZnCl}_2$  0,45 mol/L et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3 mol/L que nous avons conservé et adapté pour l'électrodéposition en bain bi-phasique. L'étude de stabilité par zétamétrie (électrophorèse suivi par effet Doppler) et la mesure de tailles des agglomérats nous ont permis d'isoler des conditions de pH et du choix du surfactant anionique SDS (qui par ailleurs induit le moins de modification morphologique). Les conditions de stabilité optimum correspondent à un pH alcalin proche de 9, domaine d'acidité pour lequel la précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  est minimisée favorisant le procédé d'électrodéposition. La composition de bain retenue à l'issue de cette étape d'optimisation est donc la suivante :  $\text{ZnCl}_2$  0,45 mol/L et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,5 mol/L ; pH 9 et surfactant SDS 0,5 g/L.

Les revêtements ont été déposés en courant continu avec une densité de courant sélectionnée de 30 mA/cm<sup>2</sup>. Le taux de chargement du bain en nanoparticules a été étudié pour des concentrations allant de 0 à 25 g/L. Nous avons observé que la concentration en particules avait un fort impact sur les rendements d'électrodéposition. Suite à l'analyse des voltamétries cycliques et à des expériences complémentaires sous désaération, nous avons montré que l'adsorption d'oxygène à la surface des nanoparticules de cérine pouvait expliquer en grande partie cette perte d'efficacité.

Les revêtements composites ont ensuite été caractérisés selon une approche multi-échelle afin de mettre en évidence l'incorporation des particules et leur impact sur l'état métallurgique du revêtement. Un taux d'incorporation maximum de 2% massique a été détecté par EDS, ce qui est relativement faible par rapport à d'autres systèmes matrice/renforts rencontrés dans la littérature.

Cette faible incorporation de particules au sein de la matrice zinc s'explique par la morphologie particulière de ces revêtements.

La présence en surface de particules étant confirmée par les observations MEB, par les analyses EDS et DRX, nous nous sommes interrogés sur la répartition des nanoparticules de cérine dans l'épaisseur des revêtements, qui conditionne grandement les propriétés fonctionnelles obtenues. Cette question reste très peu abordée dans la littérature pour tous les nanocomposites à matrice métallique. Face à la difficulté de préparation des coupes transverses et des risques d'arrachage des particules d'oxyde dures dans la matrice ductile, nous avons conduit une étude mettant en parallèle plusieurs techniques complémentaires pour déterminer la concentration de particules dans l'épaisseur.

Des techniques d'analyse spectroscopique (SDL, SIMS) ont permis d'établir des profils de concentration en profondeur du cérium dans l'épaisseur du revêtement de zinc. Les résultats montrent une ségrégation principale de la cérine en surface et en proche surface et une présence plus faible dans l'épaisseur. Ces résultats sont confirmés par les observations par Microscopie Electronique à Transmission de lames minces. Nous soulignons l'apport bénéfique de la technique d'ultramicrotomie qui nous a permis l'obtention de lames minces d'épaisseurs variables de 10 à 50 nm. Les observations MET révèlent que les nanoparticules sont majoritairement adsorbées en surface et isolées en profondeur dans de rares cavités au sein la couche. Cette méthodologie basée sur une préparation par ultramicrotomie est tout à fait novatrice dans le domaine des nanocomposites, cette technique étant généralement utilisée pour des polymères. Dans notre cas de figure, c'est par cette technique de préparation que nous avons pu clairement mettre en évidence l'incorporation de nanoparticules dans la couche. Ces observations nous ont alors permis de modéliser l'incorporation des particules dans le revêtement électrodéposé de zinc. En effet, les nanoparticules de cérine se fixent préférentiellement sur les arrêtes de larges plaquettes hexagonales. La croissance du dépôt par formation d'empilements de plaquettes hexagonales expulse la grande majorité des nanoparticules vers la surface.

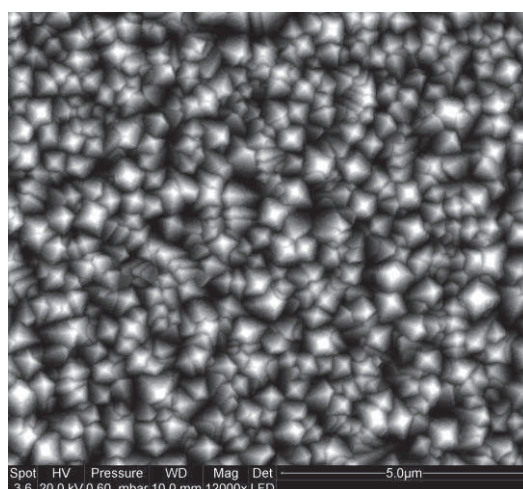
L'étude des propriétés mécaniques a montré un durcissement intéressant de la surface, les particules jouant le rôle d'obstacles à la déformation plastique de la matrice zinc. En outre, les nanoparticules de cérine confèrent un effet peu marqué sur les propriétés anticorrosion. Les résultats de caractérisation nous amènent donc à penser que la faible incorporation des particules, conjuguée à leur répartition hétérogène n'engendrent pas une durabilité grandement améliorée.

Afin d'atteindre une incorporation de particules plus abondante et homogène, il paraît indispensable de modifier cette morphologie. C'est pour cette raison que nous avons établi un plan d'expérience reposant sur la technique des courants pulsés. L'utilisation d'additifs et/ou de brillanters adaptés pourrait également constituer une voie à explorer à l'avenir permettant de modifier les mécanismes de germination/croissance. Nous n'en avons pas fait le choix dans ces travaux de thèse afin de travailler avec un bain de composition simple et de ne pas complexifier l'analyse de la charge des particules dans le bain.

Tous les paramètres associés au procédé de dépôt en mode pulsé (comme l'utilisation combinée du surfactant SDS à l'application des ultrasons) influent sur l'état métallurgique des revêtements contrairement aux observations menées en conditions continues. Notre approche empirique montre la difficulté de mener une approche prédictive de la microstructure à développer. Nos observations montrent un affinement de la microstructure qui serait bénéfique à l'incorporation des particules.

Des dimensions de grains microniques, voire sub-microniques ont ainsi pu être atteintes. Les teneurs d'incorporation de cérine sont alors plus importantes et des valeurs de microdureté largement supérieures à celles mesurées en courants continus sont atteintes.

Notre approche en courant pulsé simple montre la difficulté d'atteindre les buts que nous nous étions fixés. Afin d'aboutir à ces objectifs, il serait nécessaire de développer d'autre mode de courant pulsé comme le pulse inversé ou l'utilisation combinée d'additifs dans le bain. L'introduction d'un élément d'alliage comme le nickel permettrait également d'atteindre des morphologies plus fines et plus propices (nodulaires par exemple) à une incorporation importante de renforts (Cf figure C1).



**Figure C1.** Revêtement zinc-nickel obtenu en courants pulsés ( $J_p=20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_{on}=4\text{ms}$ ,  $T_{off}=16\text{ms}$ ), teneur en nickel de 15%pds.

L'utilisation des courants pulsés avec l'alliage zinc-nickel est rapportée comme permettant un affinement prometteur de la taille des grains. Les mécanismes de germination/croissance étant différents de ceux du zinc, on peut s'attendre à une moindre perturbation de la morphologie du revêtement par les nanoparticules lors de l'utilisation des courants pulsés. Les propriétés de dureté et de corrosion pourraient être considérablement améliorées par le nickel. Par ailleurs, les revêtements zinc-nickel, très utilisés dans les industries automobiles et aéronautiques, semblent être une des voies retenues pour substituer le cadmium. La démarche « multi-échelle » développée dans le cadre de ces travaux pourra être adaptée au système zinc-nickel/cérine et permettre de proposer un modèle spécifique d'incorporation pour ce système matrice d'alliage / renfort.

Après une approche critique de la littérature très riche et parfois controversée sur la grande diversité des revêtements composites électrodéposés, ces travaux font état d'une méthodologie originale pour caractériser les revêtements obtenus. Tout en étant conscient de la complexité des interactions et phénomènes pouvant intervenir lors du procédé d'électrodéposition (et qui restent encore à éclaircir), nous nous sommes focalisés sur la mise en place d'une approche multi-technique et complémentaire pour discuter de la répartition des particules dans une matrice très ductile comme

le zinc. Ceci nous a ensuite permis de proposer un modèle d'incorporation susceptible d'expliquer l'amélioration limitée des propriétés du composite par rapport à la matrice seule.



## Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO<sub>2</sub> : Élaboration / Caractérisation / Propriétés

### Résumé :

Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour but de mieux comprendre l'électrodéposition de revêtements nanocomposites et d'approfondir leur caractérisation. Le système étudié est un revêtement de zinc renforcé par des nanoparticules de cérine.

Les dépôts de zinc sont élaborés par électrodéposition en courant continu et pulsé dans un bain ammonium-chlorure dans lequel sont introduites des nanoparticules de cérine commerciales de 50 nm de diamètre. A l'issue d'une phase d'optimisation, des conditions de bain particulières caractérisées par un pH basique et l'utilisation d'un surfactant anionique ont ainsi été sélectionnées afin de s'assurer d'une suffisante stabilité de la suspension.

L'influence des nanoparticules sur les mécanismes et rendements d'électrodéposition est étudiée. Une caractérisation précise des revêtements élaborés en courant continu a été développée au moyen de diverses techniques (MEB-EDS, DRX, SIMS, SDL, MET). Cette approche multi-disciplinaire a pour but d'évaluer l'incorporation de cérine dans le composite et localiser celle-ci dans l'épaisseur, approche originale et novatrice dans le domaine des revêtements composites à matrice zinc.

Les nanoparticules influencent les propriétés des revêtements, avec une augmentation de dureté jusqu'à quarante pourcents. L'impact sur le comportement à la corrosion est mineur mais une amélioration en immersion longue durée est observée. Dans le but d'augmenter plus drastiquement l'incorporation et donc les propriétés, une modification de la morphologie du zinc paraît indispensable. Dans cette optique, une démarche d'élaboration en courants pulsés a été conduite avec des résultats limités du fait de la forte influence des particules sur les mécanismes de germination/croissance en pulsés. L'utilisation d'un élément d'alliage tel le nickel est une perspective encourageante pour obtenir des revêtements composites aux propriétés optimisées.

**Mots clés :** Électrodéposition, nanocomposite, zinc, Cérine (CeO<sub>2</sub>), potentiel zêta, surfactant, corrosion, courants pulsés, ultramicrotomie

## New Zn/CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Elaboration / Caracterisation / Properties

### Summary:

The work presented within this thesis aims to better understand the electrodeposition of nanocomposite coatings and to improve their characterization. The system studied is a zinc coating reinforced by nanoparticles of ceria (50 nm in size).

Zinc coatings are produced by DC and PC electroplating from an ammonium chloride bath in which the commercial ceria nanoparticles were introduced. Following an optimization stage, specific bath conditions with an alkaline pH and the use of an anionic surfactant have been selected to ensure sufficient stability of the suspension.

The influence of nanoparticles on the mechanisms and plating efficiency is studied. A deep characterization of coatings was performed using various techniques (SEM-EDS, XRD, SIMS, GDOES, TEM). This plural approach aims to assess the dispersion of ceria in the composite surface and bulk, which leads to an original and innovative approach in the field of zinc matrix composite coatings.

Nanoparticles influence the properties of coatings, increasing hardness up to forty percent. The impact on the corrosion behavior is minor but a slight improvement in long-term immersion is observed. In order to increase more drastically the incorporation of ceria and therefore properties of the resulting coating, change in the morphology of the zinc seems essential. In this context, an approach developed towards pulsed currents was conducted with limited results because of the strong influence of particles on the mechanisms of germination / growth. The use of an alloying element such as nickel is a promising prospect for composite coatings with optimal properties.

**Keywords:** Electrodeposition, nanocomposite, zinc, Ceria (CeO<sub>2</sub>), zeta potential, surfactant, corrosion, pulsed current, ultramicrotomy



Laboratoire des Science de l'Ingénieur pour l'Environnement  
FRE CNRS 3474  
Bât Marie-Curie, Av. Michel Crépeau,  
17042 LA ROCHELLE CEDEX

